

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## NEUE FOLGE. BAND XXVII.

**I. Ueber das Gewicht und die Ursache  
der Wasserhaut bei Glas und anderen Körpern;  
von E. Warburg und T. Ihmori aus Japan.**

(Hierzu Taf. V Fig. 1—5)

§ 1. Es ist bekannt, dass Glas der gebräuchlichen Sorten in feuchter Luft bei Temperaturen, die weit oberhalb des Thaupunktes liegen, Wasserdampf an seiner Oberfläche niederschlägt, und dass die so gebildete Wasserhaut mit der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft sich ändert. Diese Veränderlichkeit wird am leichtesten an der durch sie bedingten Veränderlichkeit der electrischen Leitung der Glasoberfläche erkannt; Glas, welches in feuchter Luft das Electroskop bei der Berührung augenblicklich entladet, erweist sich in trockener Luft als ein guter Isolator.

Es ist aber in einem Raume von dem Dampfdruck Null das condensirte Wasser, wenn es auch durch das Electroskop nicht angezeigt wird, noch nicht völlig abgedunstet; vielmehr wird ein Theil desselben erst durch Anwendung hoher Temperaturen ausgetrieben. Genauere Messungen über diesen Theil, welcher in älteren Versuchen von Kundt und einem von uns<sup>1)</sup> eine wesentliche Rolle spielte, verdankt man den Untersuchungen Bunsen's.<sup>2)</sup> Man kann diesen Theil der Wasserhaut den permanenten nennen im Gegensatz zu dem temporären, welcher in einem Raum von dem Dampfdruck Null verschwindet. Auf diesen temporären Theil bezieht sich die vorstehende Untersuchung; wir haben es möglich gefunden, die Dicke desselben durch directe Wägung zu messen.

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 156. p. 201. 1875.

2) Bunsen, Wied. Ann. 24. p. 327. 1884.

Wenn nun diese oberhalb des Thaupunktes gebildete Wasserhaut von messbarer Dicke reines Wasser wäre, so lässt sich leicht zeigen, dass ihre Bildung die Annahme von Molecularkräften mit messbarem Wirkungsbereich nothwendig machen würde.

In der That betrachte man eine Glasoberfläche, welche bei einer Temperatur  $\vartheta_1$  höher als der Thaupunkt  $\vartheta$  in einer Wasserdampfatmosphäre von dem  $\vartheta$  entsprechenden Sättigungsdruck  $p$  im Gleichgewicht sich befindet und dabei von einer einige Milliontel Centimeter dicken Schicht reinen Wassers bedeckt ist. Wäre die Wasserhaut unendlich dick, so wäre an ihrer Oberfläche der  $\vartheta_1$  entsprechende Druck  $p_1$  vorhanden, während dort thatsächlich der kleinere Druck  $p$  besteht. Es könnte dies erstens daher rühren, dass bei einer freien, sehr dünnen Wasserschicht der Dampfdruck mit abnehmender Dicke der Schicht abnimmt; zweitens daher, dass die Glassubstanz eine Attraction auf das Wasser ausübt, deren mittelbare oder unmittelbare Wirkung sich bis an die Oberfläche der Haut erstreckt. Die erste Annahme lässt sich widerlegen. W. Thomson<sup>1)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Oberflächenspannung einer sehr dünnen Haut mit abnehmender Dicke abnehmen muss, und daraus lässt sich, wie a. a. O. gezeigt werden soll, durch das Carnot'sche Princip ableiten, dass der Dampfdruck an einer solchen Haut mit abnehmender Dicke zunehmen muss. Es bleibt folglich nur die zweite Annahme übrig, und die Versuche würden mit der Dicke der gebildeten Haut jedesmal eine untere Grenze für die Entfernung liefern, bis auf welche die mittelbare oder unmittelbare Wirkung des Glases sich erstreckt.

Als wir unsere Untersuchung begannen, hofften wir wirklich, eine solche Grenze aus unseren Versuchen ableiten zu können. Es hat sich aber im Verlaufe der Arbeit ergeben, dass die Annahme, auf welcher die vorstehenden Betrachtungen fussen, die Wasserhaut sei reines Wasser,

1) W. Thomson in Thomson u. Tait. 1. Part. II. New edition. Appendix F. p. 499.

nicht zulässig ist, und dass die Bildung einer Haut von messbarer Dicke oberhalb des Thaupunktes sich erklärt unabhängig von einem messbaren Wirkungsbereich der Molecularkräfte.

§ 2. Die Wage<sup>1)</sup>, welche zu dieser Untersuchung construirt wurde, ist in Fig. 1 in  $\frac{3}{4}$  natürlicher Grösse abgebildet; es ist eine gewöhnliche Wage ohne Arretirung mit Spiegelablesung. Der Wagebalken ist ein 8 cm langes, etwas über 1 mm dickes, an den Enden zugeschmolzenes Glasröhrchen; die Schneiden sind Stückchen eines hohlgeschliffenen Rasirmessers und mit Siegellack aufgekittet. Die Schärfe der Mittelschneide  $m$  liegt an zwei Stellen auf einem Messinglager, das auf einer verticalen Messingsäule  $M$  befestigt ist. Letztere ist auf ein mit zwei Stellschrauben versehenes Tischchen  $T$  aufgelöthet. An die beiden Enden der Mittelschneide ist das gebogene Glasröhrchen  $g$  gekittet, welches den Ablesespiegel  $S$  (ausgesuchtes, versilbertes Mikroskopdeckgläschen) trägt. Das Gewicht des Balkens und der mit ihm fest verbundenen Theile beträgt 0,21 g. Der Wagebalken ist so gebogen, dass die Mittelschneide  $m$  und die beiden Endschnneiden  $e$  möglichst genau in einer Ebene liegen.

Auf den Endschnneiden ruhen die dachförmigen Lager  $l$  aus Messing; dieselben sind mit Schlingen  $t$  aus dünnem Platindraht versehen, an welchen die Belastungen aufgehängt werden. Das Gewicht eines Lagers mit Platinschlinge beträgt 0,024 g.

1) Die Construction dieser Wage ist, seitdem dieselbe in der physikalischen Section der vorjährigen Naturforscherversammlung in Strassburg vorgezeigt wurde, wesentlich verbessert worden, indem die früher benutzte Spitzenaufhängung für die Belastungen durch Aufhängung mittelst Schneide und Lager, wie bei der gewöhnlichen Wage, ersetzt wurde. Sämmtliche hier mitgetheilten Versuche sind mit der neu construirten Wage ausgeführt. Die alten Resultate sind durch die neue Wage bestätigt worden, nur eine mündlich gemachte, das Zeitgesetz der Verdampfung betreffende Bemerkung bedarf der Berichtigung, indem die alte Wage noch Spuren von Trägheit zeigte. S. § 11 des gegenwärtigen Aufsatzes.

Die Wage stand auf einem schweren Luftpumpenteller, welcher selbst auf einem in die Mauer eingelassenen Consol ruhte.

Die Ablesungen am Spiegel geschahen mit Fernrohr und verticaler Scala, wobei der Abstand zwischen Spiegel und Scala 272 cm betrug.

Die Lage des Balkenschwerpunktes der Wage war durch Aufkitten kleiner Platinstückchen bei  $p$  gewöhnlich so regulirt, dass die Empfindlichkeit 30 Scalentheile für das Decimilligramm bei einer Belastung von 0,6 g auf jeder Seite betrug; dabei zeigte sich noch vollkommene Constanz der Einstellung: wurde ein und dasselbe 5 Decimilligramm<sup>1)</sup> schwere Uebergewicht abwechselnd zugefügt und abgenommen, so erschien jedesmal bezüglich der Theilstrich 650 und 500 am Fadenkreuz des Fernrohrs. Eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit war ohne Einbusse in der Sicherheit der Einstellung nicht herstellbar.

Die Empfindlichkeit nahm mit wachsender Belastung ab; sie betrug für eine Belastung von:

0,6	0,8	1,0 g
30	26	23,1 Scalentheile

für das Decimilligramm.

Die grössten bei den Versuchen beobachteten Ablenkungen überstiegen nicht 50 Scalentheile; in diesen Grenzen waren die Ablenkungen in Scalentheilen den zugefügten Uebergewichten proportional, wie folgender Versuch zeigt. Ein Stück Platindraht, 5 Decimilligramm schwer, wurde in zwei Stücke  $A$  und  $B$  zerschnitten und die Ablenkungen in Scalentheilen beobachtet, wenn  $A$ ,  $B$  und  $A + B$  der einen Seite der Wage hinzugefügt wurde. Die Ablenkungen betrugen:

für	$A$	$B$	$A + B$
	72,3	77,5	150 Scalentheile.

Es ist also die Ablenkung, welche  $A + B$  hervorbringt, (150) hinreichend genau gleich der Summe der Ablenkungen (149,6), welche  $A$  und  $B$  einzeln hervorbringen.

<sup>1)</sup> 1 cm dünnen Platindrahts von einem langen gewogenen Stücke abgeschnitten.

§ 3. Sämmtliche Versuche über die Wasseraufnahme wurden im luftleeren Raum angestellt. Ueber die Wage (Fig. 2) ward eine Luftpumpenglocke *G* gestülpt; zur Durchsicht für den Spiegel diente die Oeffnung bei *q*, welche durch eine 8 mm dicke Glasplatte verschlossen war. In das obere tubulirte Ende *A* dieser Glocke war das Stück *ABCD* eingeschliffen. Bei *B* konnte durch den Hahn *H*<sub>0</sub> die Verbindung mit der Quecksilberpumpe hergestellt werden; das Manometer *M* (Lichtweite 14 mm) gab den Druck im Versuchsraum an. An *C* war mittelst Schliff ein mit Phosphorsäureanhydrid gefüllter Kolben, an *D* ebenso ein Rohr angesetzt, in dessen unteren Theil im allgemeinen etwas Wasser eingefüllt war. Dieser Theil befand sich in einem durch einen Kork verschlossenen, mit rohem Aether gefüllten Gefäss *F*, der Aether konnte durch Hindurchsaugen eines constanten regulirbaren Luftstromes auf jeder Temperatur zwischen +5° und Zimmertemperatur gehalten werden. Die Temperatur des Aethers, sowie die des Versuchsraumes an der Wage wurde durch in Zehntelgrade getheilte Thermometer abgelesen, welche sorgfältig mit dem Normalthermometer verglichen waren. Die Communication mit *C* und *D* konnte durch die Hähne *H*<sub>1</sub> und *H*<sub>2</sub> hergestellt und unterbrochen werden; die Lichtweite der Hahncanäle betrug 5 mm.

§ 4. Die zu untersuchende Substanz musste durch ein Gegengewicht äquilibrirt werden. Von dessen Absorption machte man sich gänzlich unabhängig, indem zu beiden Seiten der Wage gleiche, zugeschmolzene Glasröhrchen aufgehängt und in eines derselben das Gegengewicht (Platindraht) eingeschlossen wurde, während das andere leer blieb. Die Glasröhrchen waren 21 mm lang und 0,19 g schwer und mit siedendem Wasser behandelt worden (s. § 5). Dabei hatte man zuerst die beiden Glasröhrchen leer und unten offen zu beiden Seiten der Wage aufgehängt und constatirt, dass in diesem Fall die Einstellung der Wage unabhängig war von dem Dampfdruck im Versuchsraum. Es folgt daraus, dass der Wasserniederschlag an den Glasröhrchen, sowie an allen übrigen Theilen der Wage entweder unmerklich oder doch auf beiden Seiten merklich gleich ist und

daher von demselben gänzlich abgesehen werden kann. Um die Wage in diesem Zustande zu erhalten, war es nöthig, sie nach längerem Gebrauch sorgfältig zu putzen.

Das zu untersuchende Glas wurde angewandt in Form dünnwandiger, ungefähr 0,4 g schwerer Ballons von etwas über 2 cm Durchmesser. Die Ballons waren unten mit einer kreisförmigen, etwa 5 mm weiten Oeffnung versehen, sodass der Wasserdampf auch zu der inneren Oberfläche Zutritt hatte, oben war ein Häkchen aus Glas zum Aufhängen angeschmolzen.

Auf der einen Seite der Wage (Fig. 1) wurde das den Platindraht enthaltende, auf der anderen Seite das leere Glasröhrchen und der zu untersuchende Ballon aufgehängt; das Gewicht des letzteren war immer nahe gleich dem Gewicht des eingeschmolzenen Platindrahtes; die feinere Regulirung der Einstellung der Wage geschah durch Stückchen dünnen Platindrahtes, dessen Absorption unmerklich ist (s. § 14).

Es wurde nun die Glocke *G* und die dazu gehörigen Theile *ABCD* (Fig. 2) aufgesetzt und evacuirt; dabei waren  $H_0$  und  $H_1$  immer geöffnet,  $H_2$  nur, wenn nöthig, um die Phosphorsäure zu schonen. Indem der Auftrieb der Luft dabei von dem Glasballon fortgenommen wurde, änderte sich die Einstellung der Wage. Nach dem Evacuiren wurden  $H_0$  und  $H_2$  geschlossen,  $H_1$  offen gelassen und gewartet, bis die Wage eine unveränderliche Einstellung angenommen hatte.

Dann wurde durch den Aether des Gefässes *F* mittelst der Wasserluftpumpe ein Luftstrom hindurchgeführt und dieser mittelst eines Quetschhahns so regulirt, dass der Aether eine constante Temperatur zeigte. Man schloss  $H_1$  und öffnete  $H_2$ ; in einigen Secunden stellte sich jetzt der der Aethertemperatur entsprechende Dampfdruck über dem Wasser im Versuchsraum her. Der Stand der Wage änderte sich, und man las denselben erst von Minute zu Minute, dann von 5 zu 5 Minuten ab. War die Beobachtung über die Wasseraufnahme vollendet, so schloss man  $H_2$  und öffnete  $H_1$ ; in einigen Secunden sank der Dampfdruck auf Null

herab, in einer Zeit kleiner als eine Minute, war der Wasserbeschlag verschwunden, und hatte die Wage genau ihre frühere Einstellung wieder angenommen.

Da nach dem Vorhergehenden nur der Wasserbeschlag am Ballon auf die Wage einwirkt, so ist die Anzahl  $m$  von Scalentheilen, um welche die Einstellung der Wage bei einem bestimmten Wasserdampfdruck  $p$  von der Einstellung beim Druck  $o$  abweicht, ein Maass für das am Ballon niedergeschlagene Wasser. An der Zahl  $m$  ist dabei eine Correction wegen des Auftriebes durch den Wasserdampf anzubringen, welche im Maximum bis zu  $\frac{1}{2}$  Scalentheil anstieg, und deren Werth ist:

$$(1) \quad \Delta m = + \varepsilon \cdot 10^3 \cdot G \frac{1}{s} \cdot \frac{\Delta \cdot \delta}{760} \cdot \frac{p}{1 + \alpha \vartheta_1},$$

wo  $\varepsilon$  die Empfindlichkeit der Wage in Scalentheilen für das Decimilligramm,  $G$  das Gewicht des Ballons,  $s$  das spezifische Gewicht des Glases,  $\Delta = 0,001293$  die Dichtigkeit der Luft in Bezug auf Gramm und Cubikcentimeter,  $\delta = 0,622$  die Dichtigkeit des Wasserdampfes bezüglich der Luft bedeutet.  $p$  ist der Wasserdampfdruck im Versuchsraum in Millimetern Quecksilber,  $\vartheta_1$  die Temperatur dieses Raumes,  $\alpha$  wurde dem Ausdehnungscoefficienten der Gase gleich gesetzt.

§ 5. Wie zu erwarten war, nahm der Wasserbeschlag erheblich zu, wenn die Temperatur des Wasserreservoirs in  $F$  der Temperatur des Versuchsraumes und damit die Temperatur des Glases dem Thaupunkt näher gebracht wurde.

Bevor wir aber das Beobachtungsmaterial in dieser Beziehung ausführlich mittheilen, wollen wir zuvor eine Erscheinung in Betracht ziehen, welche an sämtlichen untersuchten Gläsern gefunden wurde. Es zeigte sich nämlich, dass die Wasseraufnahme, verhältnissmässig beträchtlich, wenn die Gläser frisch geblasen zur Untersuchung kamen, sehr klein oder unmerklich wurde, wenn dieselben vorher etwa 5 Minuten lang mit siedendem Wasser behandelt worden waren. Das Trocknen nach dem Auskochen geschah unter der Glocke der Luftpumpe in Gegenwart von Schwefelsäure.

So wurde für einen Ballon aus Thüringer Glas die unter sonst gleichen Umständen beobachtete Absorption durch die Einwirkung des Wassers von 48 auf 4 herabgesetzt. An einem anderen Ballon aus Thüringer Glas, welcher ursprünglich etwa halb so stark wie der vorige absorbierte, wurde nach der Behandlung mit Wasser gar keine Absorption beobachtet.

Bei einem Ballon aus Kaliglas sank durch die gleiche Behandlung die Absorption von 23 auf 2; bei einem anderen konnte nach der Einwirkung des siedenden Wassers gar kein Niederschlag beobachtet werden, selbst wenn die Temperatur im Versuchsraum nur  $0,2^{\circ}$  über dem Thaupunkt lag.

Bei Bleiglas, welches auch in frischem Zustande verhältnissmässig schwach absorbierte, wurde nach der Einwirkung des siedenden Wassers gar keine Absorption beobachtet.

Entsprechend diesem Verhalten entluden die frischen Gläser in feuchter Luft das Electroskop fast momentan, während sie nach der Behandlung mit siedendem Wasser die Electricität gut isolirten.

Die besprochene Einwirkung des Wassers wurde zuerst von Hrn. Seidel im hiesigen Institut durch electriche Versuche constatirt. Kaltes Wasser wirkt in demselben Sinne, aber schwächer als heisses, ein.

Man könnte geneigt sein, die Wirkung des Wassers bei diesen Versuchen darauf zurückzuführen, dass durch dasselbe Verunreinigungen von der Glasoberfläche fortgeschafft würden. Diese Auffassung wird durch folgenden Versuch widerlegt. Ein Stück Thüringer Glasrohr wurde mit Wasser gereinigt und sodann in einem reinen Mörser pulverisirt. 5 Centigramm dieses Pulvers wurden mittelst eines Platinblechs an der Wage aufgehängt und auf ihre Wasseraufnahme bei verschiedenen Dampfdrucken untersucht. Ein Theil des Glaspulvers wurde mit siedendem Wasser behandelt, abgespült, bis der Abguss keine alkalische Reaction mehr zeigte (§ 6), getrocknet und 0,5 g wie vorhin untersucht. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche.  $\vartheta_1$  bedeutet die Temperatur des Versuchsraumes,  $p_1$  den  $\vartheta_1$  entsprechenden Maximaldruck des Wasserdampfes,

$g$  und  $p$  haben dieselbe Bedeutung für das Wasserreservoir.  $m$  ist das Gewicht der Wasserhaut in Scalentheilen. Die Empfindlichkeit der Wage betrug dabei 25 Scalentheile für 0,0001 g.

Tabelle 1.

Glaspulver, erste Probe.

Frisch gepulvert.

$g_1$	$g$	$p_1$	$p$	$p_1 - p$	$m$
18,18	17,11	15,51	14,50	1,01	36,8
18,62	16,54	15,94	13,99	1,95	17,3
18,58	9,81	15,90	9,03	6,87	4,0

Mit siedendem Wasser behandelt.

18,08	16,91	15,41	14,31	1,10	9
17,61	16,44	14,96	13,89	1,07	9
17,25	15,14	14,63	12,79	1,84	5
16,18	14,06	13,66	11,93	1,23	5
17,76	9,91	15,12	9,09	6,03	1,5
18,18	9,91	15,50	9,09	6,41	1,5

Glaspulver, Zweite Probe.

Frisch gepulvert.

17,18	16,11	14,56	13,61	0,95	40
16,23	14,6	13,71	11,93	1,78	18,8
17,18	9,71	14,56	8,97	5,59	5

Mit siedendem Wasser behandelt.

15,88	14,81	13,40	12,52	0,88	10
16,13	14,06	13,62	11,93	1,69	7
16,28	9,76	13,75	8,99	4,76	2

Man sieht, dass der Wasserbeschlag bei Glaspulver mit frischer, reiner Oberfläche zwei- bis viermal so stark gefunden wurde, als bei mit siedendem Wasser behandeltem. Aus diesem Versuch geht hervor, dass die Substanz, welche durch die Einwirkung des Wassers dem Glase mehr oder weniger entzogen wird, und deren Abnahme eine Abnahme des Wasserbeschlages mit sich bringt, im Glase selbst enthalten war.

§ 6. Um zu finden, welche diese Substanz ist, muss man die chemische Einwirkung des Wassers auf das Glas in Betracht ziehen, die seit Scheele und Lavoisier vielfach untersucht ist. Emmerling<sup>1)</sup> liess Wasser 24—30

1) Emmerling, Lieb. Ann. 74. p. 257. 1869.

Stunden lang in Glasballons sieden und mass von Stunde zu Stunde die Gewichtsabnahme der Ballons. Er fand so, dass Glas, zum ersten mal mit Wasser behandelt, in der ersten Stunde erheblich mehr an Gewicht verliert, als in den folgenden, in welchen der Gewichtsverlust der Zeit der Einwirkung proportional ist, und dass Wasser die Bestandtheile des Glases ungefähr in dem Verhältniss aufnimmt, in welchem sie im Glase enthalten sind.<sup>1)</sup> Ueber die Art der ersten Einwirkung, welche für die gegenwärtige Untersuchung in Betracht kommt, geben Emmerling's Versuche keinen Aufschluss.

Dass die erste Einwirkung des Glases von der späteren nicht nur nach der Stärke, sondern auch nach der Art zu unterscheiden ist, geht aus folgenden Thatsachen hervor. Schon Faraday<sup>2)</sup> und Pelouze<sup>3)</sup> haben gezeigt, dass Glaspulver dem Wasser eine starke alkalische Reaction ertheilt. Uebergiesst man nun frisches Glaspulver mit kaltem, destillirtem Wasser, entfernt den ersten Abguss, welcher, mit Lackmus oder Phenolphthalein geprüft, stark alkalisch reagirt, und wäscht einigemal aus, so zeigt dann der Abguss die alkalische Reaction nicht mehr. Behandelt man jetzt einige Minuten mit siedendem Wasser, so tritt die alkalische Reaction bei dem ersten Abguss wieder hervor, bei den folgenden nicht mehr oder doch in bedeutend schwächerem Maasse.

In welchem Verhältniss die Bestandtheile des Glases bei der ersten Behandlung mit Wasser von diesem aufgenommen werden, kann nur durch einen analytisch chemischen Versuch entschieden werden, den Hr. Dr. Mylius so freundlich war, anzustellen. 484,8 g Pulver Thüringer Glases wurden auf 100<sup>o</sup> gebracht und mit 400 ccm siedendem Wasser 5 Minuten lang — entsprechend der Behandlung des § 5 — digerirt. Darauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt — was gegen 10 Minuten in Anspruch nahm — 250 ccm des Fil-

1) Emmerling, l. c. p. 274. 1869.

2) Faraday, Phil. Trans. f. 1830. part. I. p. 48 § 110. 1830.

3) Pelouze, Compt. rend. 43. p. 122. 1856.

trats eingedampft und die Zusammensetzung des Rückstandes bestimmt. Derselbe enthielt:

SiO <sub>2</sub>	0,1110 g.	oder procentisch	45,59
Na <sub>2</sub> O	0,1280 "	" "	52,56
CaO	0,0045 "	" "	1,85
	0,2435		100

Durch die Einwirkung des Wassers sind im ganzen 0,3896 g Substanz dem Glase entzogen worden.

Ein zweiter Versuch ergab nahe dasselbe Resultat.

Thüringer Glas enthält nun in 100 Gewichtstheilen 70–80 Proc. SiO<sub>2</sub>. Es geht hieraus hervor, dass durch eine 5 Minuten lang dauernde Einwirkung siedenden Wassers eine Glasoberfläche ärmer an Alkali gemacht wird<sup>1)</sup>; durch dieselbe Einwirkung geht nach § 5 dem Glase die Eigenschaft, oberhalb des Thaupunktes eine durch die Wage messbare Wasserhaut an seiner Oberhaut zu bilden, ganz oder zum grössten Theil verloren.

§ 7. Man kann nun weiter zeigen, dass der Alkaligehalt des Glases geradezu die Ursache der messbaren Wasserhaut ist, welche sich beim Glase oberhalb des Thaupunktes bildet. Schon Faraday<sup>2)</sup> sagt: „der halb verbundene und hygrometrische Zustand des Alkalis scheint die Ursache der Wasserhaut (film of moisture) zu sein, von welcher man weiss, dass sie gewöhnlichem Glase anhängt, wenn dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre ausgesetzt wird.“ Die Richtigkeit dieser Ansicht Faraday's dürfte aus folgenden Thatsachen hervorgehen:

#### 1. Faraday'sches schweres Glas, welches kein Alkali

1) Bei längerer (nicht angegebener) Kochzeit fand Pelouze (l. c. p. 120) für Glaspulver, das auf 77,3 SiO<sub>2</sub> 16,3 Na<sub>2</sub>O und 6,4 CaO enthielt, in dem Kochwasser auf 59,4 SiO<sub>2</sub> 29,7 Na<sub>2</sub>O und 10,9 CaO; also auch hier ist das Glas durch die Behandlung mit Wasser alkaliärmer geworden. Nach den directen, von Emmerling angegebenen Resultaten der Analyse wurde ebenfalls das Na<sub>2</sub>O in grösserer Menge, als die SiO<sub>2</sub> gelöst; indessen wird dieses Ergebniss von Emmerling auf Unreinigkeiten der angewandten Reagentien zurückgeführt. (l. c. p. 276.)

2) Faraday, l. c. § 111. p. 49. 1830.

enthält, zeigt nach Faraday die Wasserhaut nicht, was er daraus schloss, dass es in feuchter Luft so gut wie Schellack und Siegellack isolirt, während unter diesen Umständen alkalihaltige Gläser (Flint-, Spiegel- und Crown Glas) das Electroskop augenblicklich entladen.<sup>1)</sup>

2. Auf gewöhnlichem Thüringer Glase, das electrolytisch<sup>2)</sup> mit einem Ueberzug von Kieselsäure versehen ist, bildet sich keine durch das Electroskop und, wie wir jetzt hinzufügen können, durch die benutzte Wage nachweisbare temporäre Wasserhaut. Aus einem Rohr Thüringer Glases wurden zwei Ballons geblasen und deren einer auf electrolytischem Wege mit einem Kieselsäureüberzug versehen. Dieser isolirte in feuchter Luft die Electricität, und es war kein temporärer Wasserbeschlag durch die Wage an ihm zu finden, während der andere Ballon in feuchter Luft die Electricität leitete und wie die übrigen untersuchten mit einer wägbaren temporären Wasserhaut sich bekleidete.

3. Macht man durch Behandlung mit siedendem Wasser die Oberfläche gewöhnlichen alkalihaltigen Glases alkaliärmer, so wird die Dicke der Wasserhaut sehr klein oder unmerklich. (§ 5).

Kurz, eine durch die benutzte Wage messbare Wasserhaut bildet sich jedesmal dann nicht, wenn die Gegenwart von Alkali an der Glasoberfläche vermieden ist, sei es dadurch, dass das angewandte Glas kein freies Alkali enthält, sei es dadurch, dass alkalihaltigem Glase künstlich eine alkalifreie Oberfläche gegeben ist; sie bildet sich nicht oder nur in sehr geringer Stärke, wenn die alkalische Glasoberfläche durch Behandlung mit siedendem Wasser alkaliarm gemacht worden ist. Danach scheint der Schluss gerechtfertigt, dass der durch die Wage gemessene, die Electricität leitende temporäre Theil der Wasserhaut bei Glas von dem Alkaligehalt der Glasoberfläche herrührt.<sup>3)</sup> Es mag indessen schon hier hervorgehoben werden, dass möglicherweise auch bei Ab-

1) Faraday, l. c. § 112. p. 49. 1830.

2) Warburg, Wied. Ann. 21. p. 634. 1884.

3) Es wäre hiernach interessant, zu wissen, ob alkalifreies Glas messbare Quantitäten Kohlensäure adsorbirt.

wesenheit von Alkali die Glasoberfläche von einer Wasserhaut überzogen ist, jedoch von einer so dünnen, dass dieselbe durch die hier benutzte Methode nicht gemessen werden kann. Dagegen spricht allerdings die Thatsache, dass in einem mit Kieselsäureüberzug versehenen Glasrohr die capillare Steighöhe des Wassers bedeutend kleiner ist, als in einem gewöhnlichen Glasrohr gleicher Weite.

§ 8. Man kann sich nun leicht vorstellen, wie der Alkaligehalt des Glases die Bildung der Wasserhaut bewirkt. Das im Glase locker gebundene Alkali wird etwas Aehnliches bewirken, was eine kleine an der Glasoberfläche vorhandene Quantität freien Alkalis bewirken würde. Bei einem bestimmten Dampfdruck im Versuchsraum wird aber solches freie Alkali Wasser aufnehmen, bis der Dampfdruck über der gebildeten Alkalilösung gleich dem im Versuchsraum geworden ist. Die Wasserhaut wird also aus einer Lösung von Alkali in Wasser bestehen, und wenn durch Steigerung des Dampfdruckes die Temperatur des Glases dem Thaupunkt genähert wird, so muss durch weiteren Wasserniederschlag die Verdünnung der Alkalilösung fortschreiten, bis der Dampfdruck über ihr dem Dampfdruck über reinem Wasser sich nähert. Bei den § 10 gemessenen Beschlügen kommen nur 1—5 Milliontel Gramm Wasser auf das Quadratcentimeter Glasoberfläche, und diese Quantität steigt nach § 11 bei einer Annäherung bis auf  $0,2^{\circ}$  an den Thaupunkt auf nur etwa 20 Milliontel Gramm an. Daraus geht hervor, wie geringe Quantitäten freien Alkalis dieser Theorie genügen.

§ 9. Als praktische Consequenz dieser Untersuchung ergibt sich aber, dass es von grossem Vortheil sein wird. Gefässen oder Apparattheilen aus alkalihaltigem Glase in allen den Fällen, in denen eine Wasserhaut schädlich wirkt, vor dem Gebrauch durch eine kurze Behandlung mit siedendem Wasser eine möglichst alkaliarme Oberfläche zu geben. Diese Bemerkung betrifft z. B. Glasgefässe, die zu Wägungen dienen, und denen die Electricität möglichst gut isoliren sollen, und denen ein Kieselsäureüberzug nicht gegeben werden kann, also etwa Scheiben für Holtz'sche Maschinen; endlich

Barometer und Geissler'sche Röhren, bei welchen die Wasserhaut nicht nur an sich, sondern auch wegen der von Bunsen<sup>1)</sup> nachgewiesenen capillaren Gasabsorption von schädlichem Einfluss sein muss.

Wir haben einige Versuche darüber angestellt, ob auch die Behandlung mit Kalilauge oder concentrirter Schwefelsäure vortheilhaft einwirkt; soweit die Versuche reichen, verdient die Behandlung mit siedendem Wasser entschieden den Vorzug.

§ 10. Wenn nun auch durch die vorstehenden Ergebnisse das unmittelbare Interesse an der durch Wägung zu messenden Wasserhaut sehr abgeschwächt wird, so spielt die letztere doch bei den Erscheinungen, welche von der Beschaffenheit der Glasoberfläche abhängen, eine so wichtige Rolle, dass eine nähere Untersuchung durch die Wage für frische, also alkalihaltige Gläser angezeigt schien.

Es wurde zunächst an verschiedenen Ballons der Wasserbeschlag, wie er mit der Zeit wuchs,  $1-1\frac{1}{2}$  Stunden beobachtet und dabei die Temperaturen des Versuchsraumes und des Wasserreservoirs möglichst constant gehalten. Es ergab sich dabei, dass nach einer Zeit, die jedesmal kleiner als 25 Minuten war, die Einstellung der Wage längere Zeit hindurch, im allgemeinen während 10—20 Minuten constant blieb, dass dann aber wieder eine mehr oder weniger langsame Gewichtszunahme der Ballons eintrat. Dieses Verhalten zeigten übereinstimmend Ballons aus Thüringer Kali- und Bleiglas. Die Resultate solcher Versuche sind Fig. 3 *a—g* graphisch dargestellt, wo die Abscissen die Zeit in Minuten, die Ordinaten die Ablenkungen der Wage in Scalentheilen angeben.<sup>2)</sup> 34 Scalentheile entsprachen einem Decimilligramm. Die Temperatur des Glases lag  $1-1\frac{1}{2}^{\circ}$  oberhalb des Thaupunktes. In dem Falle der Fig. 3, *d* gelang es, die beiden Thermometer  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang genau auf 16 und  $14.9^{\circ}$  zu halten; es geht daraus hervor, dass die Erscheinung nicht von den im allgemeinen schwer auszuschliessenden Temperaturänderungen herrührt.

1) Bunsen, Wied. Ann. 24. p. 321. 1885.

2) *a—c* = Thüringer Glas, *d—e* = Kaliglas, *f—g* = Bleiglas.

Man sieht, das zuweilen während der langsamen Gewichtszunahme der Stand der Wage aufs neue eine Zeit lang constant blieb; in einem Falle (Fig. 3, c) änderte sich derselbe, nachdem seit Beginn des Versuches 20 Minuten verflossen waren, überhaupt nicht mehr.

Nach der Theorie des vorigen Paragraphen wird man sich diese Erscheinungen so vorstellen können, dass eine gewisse kleine Quantität Alkali im Glase als frei oder sehr locker gebunden zu betrachten ist, und von dieser der Theil des Wasserbeschlages herrührt, welcher sich gebildet hat, wenn zum erstenmal die Einstellung der Wage constant geworden ist; dass aber die gebildete Wasserhaut nun weiter zersetzend auf das Glas einwirkt und eine neue Quantität Alkali freimacht, die dann eine weitere Zunahme des Wasserbeschlages bedingt.

Es ergibt sich weiter, dass man constante Werthe für den Wasserbeschlag dann wird erwarten können, wenn man nur den Theil desselben in Betracht zieht, welcher sich bildet, bis zum erstenmal die Einstellung der Wage constant geworden ist, also in den ersten 25 Minuten. Die Messungen des folgenden Paragraphen haben in der That dieses Resultat ergeben; lässt man den Wasserbeschlag nicht länger als 25 Minuten bestehen, so erhält man bei Wiederholung des Versuches jedesmal denselben Werth für das Gewicht der Wasserhaut unter den nämlichen Umständen.

§ 11. Es wurden, sowie es § 4 beschrieben ist, sechs Glasballons, ungefähr 0,4 g schwer, je zwei aus Thüringer, Kali- und Bleiglas untersucht. Die specifischen Gewichte der Gläser betragen in der obigen Reihenfolge:

2,32; 2,39; 3,19.

Die Oberflächen des Ballons wurden angenähert ermittelt, indem man diese passend mit Quecksilber beschwerte, an der kreisförmigen Oeffnung (§ 4) durch Wachs verschloss und den Gewichtsverlust im Wasser bestimmte. Die Oberfläche wurde dann aus dem Volumen berechnet, indem der Ballon kugelförmig gedacht wurde. Der Durchmesser der Oeffnung wurde mit dem Maassstab gemessen und ihr Flächen-

inhalt in Abzug gebracht. Die in den folgenden Tabellen verzeichnete Oberfläche ist die Summe der inneren und äusseren, also die gesammte wirksame.

Aus den Versuchen ist zweierlei zu entnehmen: erstens das Gewicht der Wasserhaut, wie es sich unter den jedesmaligen Umständen bis zur ersten Constanz der Wage herstellte (§ 10); zweitens das Zeitgesetz der Bildung der Wasserhaut. In den folgenden Tabellen verzeichnen wir zunächst die den ersten Punkt betreffenden Resultate, nämlich das jedesmalige mit Rücksicht auf den Auftrieb (§ 4) corrigirte Gewicht der Wasserhaut in Scalentheilen ( $m$ ). 30 Scalentheile entsprechen hier 0,0001 g. Alle Angaben sind die Mittel aus drei Versuchen, deren Resultate gewöhnlich genau übereinstimmen, höchstens um einen Scalenthail voneinander abweichen.  $\vartheta_1$  und  $\vartheta$  sind die Temperaturen des Versuchsaumes und des Wasserreservoirs,  $p_1$  und  $p$  die  $\vartheta_1$  und  $\vartheta$  entsprechenden Maximaldrucke des Wasserdampfes. In der mit  $d \cdot 10^6$  cm überschriebenen Columnne ist die Dicke in Milliontel Centimeter verzeichnet, welche die Wasserhaut dann haben würde, wenn sie die Oberfläche des Glases gleichmässig überzöge und die Dichtigkeit des Wassers von 1 hätte.

$$(2) \quad d = \frac{m}{S} \cdot \frac{1}{\epsilon \cdot 10^6},$$

wo  $S$  die absorbirende Glasoberfläche,  $\epsilon$  den Ausschlag der Wage für 0,0001 g bedeutet. Wir werden von  $d$  immer als von der Dicke der Haut sprechen.

Die Beobachtungen lassen sich befriedigend darstellen durch die zwei disponibele Constanten enthaltende Formel:

$$(3) \quad m = \frac{a \cdot p}{(b + 1) \cdot p_1 - p}.$$

Die Columnne  $m$  ber. enthält die nach dieser Formel berechneten Werthe von  $m$ ,  $\Delta$  den Ueberschuss der berechneten über die beobachteten Werthe. Zugleich sind jedesmal die Werthe von  $a$  und  $b$  verzeichnet, welche sich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Beobachtungen ergeben.

Tabelle 2.

## Thüringer Glas A.

 $S = 31,3$  qcm.  $a = 2,829$ .  $b = 0,0711$ .

$\vartheta_1$	$\vartheta$	$p_1$	$p$	$p_1 - p$	$m$	$m$ ber.	$\Delta$	$d \cdot 10^6 \text{cm}$
16,78	16,21	14,19	13,69	0,50	24,6	25,5	+0,9	2,62
14,88	13,41	12,57	11,44	1,13	17,5	15,7	-1,8	2,34
15,80	9,70	13,34	8,96	4,38	4,4	4,8	+0,4	0,47
16,20	4,80	13,68	6,42	7,26	2,3	2,2	-0,1	0,25

## Thüringer Glas B.

 $S = 30,4$  qcm.  $a = 2,43$ .  $b = 0,00870$ .

16,38	15,74	13,84	13,29	0,55	47,6	48,2	+0,6	5,22
16,38	14,71	13,84	12,44	1,40	20,2	19,9	-0,3	2,21
16,48	9,61	13,98	8,91	5,02	4,4	4,2	-0,2	0,48
16,48	4,81	13,98	6,42	7,51	1,8	2,0	+0,2	0,20

## Kaliglas I.

 $S = 33,6$  qcm.  $a = 1,594$ .  $b = 0,0365$ .

15,18	13,81	12,82	11,74	1,08	12	12,3	+0,3	1,19
15,38	9,71	12,98	8,97	4,01	3,4	3,2	-0,2	0,34
15,48	4,81	13,06	6,42	6,64	1,3	1,4	+0,1	0,13

## Kaliglas II.

 $S = 32,7$  qcm.  $a = 3,13$ .  $b = 0,0395$ .

15,48	15,01	13,07	12,68	0,39	43,3	44,2	+0,9	4,42
14,98	13,51	12,65	11,51	1,14	22,8	22,0	-0,8	2,32
16,38	14,81	13,84	12,52	1,32	20,6	21,0	+0,4	2,10
15,78	9,71	13,32	8,96	4,36	6,1	5,7	-0,4	0,62
15,88	4,71	13,40	6,38	7,02	2,3	2,6	+0,3	0,28

Bleiglas  $\alpha$ . $S$  nicht bestimmt.  $a = 2,404$ .  $b = 0,07714$ .

14,88	14,21	12,57	12,05	0,52	19,1	19,7	+0,6	—
14,98	13,31	12,65	11,37	1,28	12,6	12,2	-0,4	—
15,08	9,71	12,73	8,96	3,77	4,3	4,5	+0,2	—
15,08	4,81	12,73	6,42	6,31	2,2	2,1	-0,1	—

Bleiglas  $\beta$ . $S = 31,6$  qcm.  $a = 1,650$ .  $b = 0,0354$ .

15,38	14,51	12,98	11,28	0,70	18,4	17,6	-0,8	1,94
15,68	13,91	13,23	11,82	1,41	8,7	10,3	+1,6	0,92
15,78	9,71	13,32	8,96	4,36	3,3	3,1	-0,2	0,35
15,78	4,71	13,32	6,40	6,92	1,7	1,4	-0,3	0,18

Nach dieser Tabelle zeigen verschiedene Exemplare derselben Glassorte beträchtliche Unterschiede in der Stärke der Absorption, was nach den Auseinandersetzungen der §§ 5–8 nicht befremden kann. So absorbiert Thüringer Glas

*B* bedeutend stärker als *A*. Bleiglas absorbiert etwas weniger als Thüringer und Kaliglas.

Die Dicken des temporären Theiles der Wasserhaut, wie sie sich aus diesen Versuchen ergaben, sind von derselben Ordnung, wie die Dicke des permanenten — d. i. des bei dem Dampfdruck 0 festgehaltenen — Theiles bei dem von Bunsen untersuchten Glase. In der That fand Bunsen diese Dicke bei 23° zu 1,05 Milliontel Centimeter.

§ 12. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Versuchsraum und dem Wasserreservoir ging bei diesen Versuchen nicht unter etwa 0,5° herab. Es schien von Interesse, die Dicke der Wasserhaut für noch kleinere Temperaturdifferenzen zu bestimmen, bei welchen also die Temperatur des Glases dem Thaupunkt sehr nahe kam. Die folgende Tabelle enthält einige Versuche über diesen Punkt. Bei denselben ging die genannte Temperaturdifferenz bis auf 0,17° herab; die untersuchten Gläser sind andere Exemplare, als die zu den vorigen Versuchen benutzten. Man sieht, dass dabei Dicken der Haut bis zu 20 Milliontel Centimeter gefunden wurden. Ein fortschreitendes Ueberdestilliren des Wassers an das Glas trat anscheinend erst ein, wenn die Temperatur des Glases den Thaupunkt eben überschritten hatte.

Tabelle 3.

Glas in der Nähe des Thaupunktes.

Thüringer Glas  $S = 24,7$  qcm.

$\vartheta_1$	$\vartheta$	$p_1$	$p$	$p_1 - p$	$m$	$d \cdot 10^8$
14,58	13,41	12,83	11,44	0,89	56,6	7,6
18,31	17,41	15,63	14,77	0,86	64,7	8,7
18,78	18,21	16,10	15,53	0,57	98,8	13,3
19,38	19,11	16,71	16,43	0,28	101,8	13,8
19,48	19,31	16,81	16,64	0,17	152,8	20,7

Thüringer Glas  $S = 30$  qcm.

15,88	14,88	13,40	12,57	0,83	59,6	6,6
16,78	15,71	14,19	13,26	0,93	66,6	7,4
16,18	15,61	13,66	13,18	0,48	109,6	12,2
16,58	16,31	14,02	13,78	0,24	124,6	13,9

Kaliglas  $S = 42,1$  qcm.

$\vartheta_1$	$\vartheta$	$p_1$	$p$	$p_1 - p$	$m$	$d \cdot 10^6$
18,08	17,01	15,41	14,40	1,01	59,7	4,7
17,98	16,91	15,31	14,31	1,00	62,7	5,0
17,98	17,41	15,31	14,77	0,54	96,7	7,5
17,98	17,71	15,31	15,05	0,26	115,7	9,2

Kaliglas  $S = 35,8$  qcm.

18,68	17,61	16,00	14,96	1,04	50,7	4,7
18,88	17,81	16,20	15,15	1,05	53,7	5,0
18,68	18,11	16,00	15,44	0,56	70,7	6,6
18,78	18,51	16,10	15,83	0,27	80,7	7,5

§ 13. Wir wollen nun das Zeitgesetz des Niederschlages und der Verdampfung der Wasserhaut der Untersuchung unterwerfen. Der charakteristische Zug bei diesen Vorgängen besteht, wie schon im § 4 erwähnt wurde, darin, dass, während die Wasserhaut zu ihrer Ausbildung bei gegebenem Drucke im Versuchsraume eine längere Zeit — etwa 20 Minuten — in Anspruch nimmt, dieselbe in weniger als 1 Minute verschwunden ist, wenn man den Druck 0 herstellt.

Um diese Erscheinung zu verstehen, muss man zunächst in Betracht ziehen, dass an der Oberfläche der Wasserhaut ein bestimmter Druck vorhanden ist, welcher von der Dicke der Haut abhängt und mit ihr zunimmt. Die Beziehung zwischen der Dicke der Haut und dem Drucke an ihrer Oberfläche kann man aus den Tabellen des § 11 entnehmen, resp. aus der Formel (3), welche die verzeichneten Versuche zusammenfasst. Es ergibt sich, wenn wir (3) nach  $p$  auflösen:

$$(3_a) \quad p = (b + 1) \cdot p_1 \cdot \frac{m}{a + m},$$

wo  $m$  der Dicke der Haut proportional ist. Der Druck  $p$  verhält sich hiernach bei constanter Temperatur des Glases wie  $m/(a+m)$ . Fassen wir im Folgenden einen bestimmten Fall ins Auge, z. B. den mit  $B$  bezeichneten Ballon aus Thüringer Glas Tab. 2, so ist für diesen  $a = 2,43$ , wenn  $m$  in Scalentheilen ausgedrückt wird. Die folgende Tabelle enthält zusammengehörige Werthe von  $m$  und  $m/(a+m)$ , für diesen Fall zwischen  $m = 0$  und  $m = 50$ .

Tabelle 4.

$m$	0,1	0,5	1	5	10	20	30	40	50
$m/(a+m)$	0,04	0,17	0,29	0,67	0,80	0,89	0,93	0,94	0,95

Nach dieser Tabelle ist die Beziehung zwischen  $m$  und  $p$  in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Denken wir uns nun, dass in dem anfänglich trockenen Versuchsraum plötzlich der  $m = 50$  entsprechende Dampfdruck  $p_0 = BB'$  (Fig. 4) hervorgebracht wird, so schlägt sich Wasser am Glase nieder, und es wächst der Druck  $p$  an der Oberfläche der sich bildenden Haut von Null an. Die in der Zeit  $dt$  niedergeschlagene Wassermenge  $dm$  wird von  $p_0$  und  $p$  abhängen, und die einfachste Annahme ist die, dass  $dm$  mit  $p_0 - p$  proportional ist, also:

$$(4) \quad dm = \alpha \cdot (p_0 - p) \cdot dt,$$

wo  $\alpha$  eine Constante bedeutet. Für  $m = OB$  (Fig. 4) ist  $p_0 - p = AB$ .

Wird umgekehrt nach Ausbildung der Wasserhaut im Versuchsraum der Wasserdampfdruck Null hergestellt, so sinkt der Druck  $p$  an der Oberfläche der Haut, und man wird entsprechend (4) haben:

$$(4_*) \quad dm = -\alpha \cdot p \, dt;$$

für  $m = OB$  (Fig. 4) ist  $p = AB$ .

Ein Blick auf die Fig. 4 lehrt nun, dass weitaus der grösste Theil der Wasserhaut sich niederschlägt bei einem verhältnissmässig kleinen Werth  $p_0 - p = AB'$ , dagegen verdampft bei einem verhältnissmässig grossen Werth  $p = AB$ ; es wird daher die Wasserhaut, wie die Versuche es ergaben, langsam sich bilden, schnell verdampfen.

§ 14. Wenn man einen Versuch unter denselben Bedingungen mehrmals wiederholt und dabei die Wage von Minute zu Minute abliest, dann stimmen solche Versuchsreihen so gut miteinander überein, und es zeigt die Wage so geringe Anzeichen von Trägheit, dass es der Mühe werth zu sein scheint, die durch (4) ausgesprochene Hypothese einer strengeren Prüfung zu unterwerfen. Drückt man dazu in (4) und (4<sub>\*</sub>) nach (3<sub>\*</sub>)  $p$  durch  $m$  aus und integrirt, so erhält man die Gleichungen:

$$(5) \quad \frac{a + m_0}{\log e} \cdot \log \frac{m_0}{m_0 - m} - m = \frac{ap_0}{m_0} \cdot \alpha \cdot t,$$

$$(5_a) \quad \frac{a}{\log e} \cdot \log \frac{m_0}{m} + m_0 - m = p_0 \left( 1 + \frac{a}{m_0} \right) \cdot \alpha \cdot t,$$

von denen die erste das Gesetz des Niederschlags, das zweite das der Verdampfung enthält.  $m_0$  bedeutet die  $p_0$  entsprechende Wassermenge, welche in (5) zur Zeit  $t = \infty$ , in (5<sub>a</sub>) zur Zeit  $t = 0$  am Glase niedergeschlagen ist. Es ist kaum nöthig, hervorzuheben, dass die empirische Formel (3) bei dieser Rechnung nur innerhalb der Grenzen angewandt wurde, innerhalb deren sie gültig befunden wurde.

Um diese Formel mit den Beobachtungen zu vergleichen, wurde aus den einzelnen Ablesungen beim Niederschlag die Grösse  $\alpha$  berechnet, welche constant sein soll, aus den Werthen von  $\alpha$  das Mittel ( $\bar{\alpha}$ ) genommen und mit diesem die ganze Versuchsreihe berechnet; mit demselben Werth  $\bar{\alpha}$  wurde die Rechnung über die Verdampfung nach (5<sub>a</sub>) ausgeführt. Die folgende Tabelle, deren Bedeutung wohl ohne Erklärung verständlich ist, enthält die Resultate der Rechnung für einige Beispiele, nämlich für den Ballon B aus Thüringer Glas und den Ballon 2 aus Kaliglas (Tab. 2). Die Curven Fig. 5 a und b enthalten die graphische Darstellung der Beobachtung und Rechnung, auf jene beziehen sich die ausgezogenen Curven, auf diese die gestrichelten.<sup>1)</sup>

Die Rechnung (Tab. 5, p. 502) ergibt, wie man sieht, der Beobachtung entsprechend, dass bei der Verdampfung der Niederschlag jedesmal in einer Zeit, kleiner als 1 Minute, merklich, d. i. bis auf 0,1 Scalentheile verschwunden ist. Im übrigen ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von  $m$  für die kleineren Niederschläge befriedigend, für die grösseren zeigen sich bedeutende Abweichungen, und zwar solche von einem bestimmten Sinne; die einzelnen Werthe von  $\alpha$  wachsen gegen den Schluss der Reihe hin.

1) Bei Fig. 5b konnte nur eine Curve gezogen werden, indem Rechnung und Beobachtung fast vollständig übereinstimmten.

Tabelle 5.

Zeitlicher Verlauf des Niederschlags und der Verdampfung bei Glas.

Thüringer Glas B.

$$S = 30,4 \text{ qcm.} \quad \alpha = 2,43. \quad \varepsilon = 30.$$

$$\vartheta_1 = 16,38. \quad \vartheta = 15,81. \quad p_0 = 13,35. \quad \vartheta_1 = 16,43. \quad \vartheta = 14,66. \quad p_0 = 12,40.$$

Niederschlag.

$t$	$m$	$\alpha$	$m$ ber.	$\Delta$
0	0	—	—	—
1	15,6	6,14	16,8	+1,2
2	21,6	6,36	23	+1,4
3	25,6	6,28	27,1	+1,5
4	29,6	6,89	30,2	+0,6
5	32,6	7,24	32,7	+0,1
10	43,6	10,84	39,0	-4,6
15	48,6	—	—	—
$\infty$	48,6	—	—	—

$$\bar{\alpha} = 7,20. \quad \beta = \frac{0,80}{10^8}$$

Verdampfung.

0,59	—	—	0,5	—
0,62	—	—	0,1	—

Niederschlag.

$t$	$m$	$\alpha$	$m$ ber.	$\Delta$
0	0	—	—	—
1	11,5	5,04	11,2	-0,3
2	14,5	4,67	14,7	+0,2
3	16,5	4,71	16,5	+0,0
4	17,5	4,53	17,7	+0,2
5	18,5	4,74	18,5	0
10	20,5	—	—	—
15	20,5	—	—	—
$\infty$	20,5	—	—	—

$$\bar{\alpha} = 4,74. \quad \beta = \frac{0,52}{10^8}$$

Verdampfung.

0,51	—	—	0,1	—
------	---	---	-----	---

Kaliglas 2.

$$S = 32,7 \text{ qcm.} \quad \alpha = 3,13. \quad \varepsilon = 30.$$

$$\vartheta_1 = 15,43. \quad \vartheta = 15,03. \quad p_0 = 12,70. \quad \vartheta_1 = 15,06. \quad \vartheta = 13,56. \quad p_0 = 11,55.$$

Niederschlag.

$t$	$m$	$\alpha$	$m$ ber.	$\Delta$
0	0	—	—	—
1	12,6	3,73	15,0	+2,4
2	18,6	4,06	20,8	+2,2
3	23,6	4,68	24,8	+1,2
4	26,6	4,80	27,6	+1,0
5	29,6	5,15	29,8	+0,2
10	40,6	9,23	35,6	-5,0
$\infty$	43,6	—	—	—

$$\bar{\alpha} = 5,28. \quad \beta = \frac{0,54}{10^8}$$

Verdampfung.

0,87	—	—	0,1	—
------	---	---	-----	---

Niederschlag.

$t$	$m$	$\alpha$	$m$ ber.	$\Delta$
0	0	—	—	—
1	11,5	4,15	10,7	-0,8
2	14,0	3,25	14,6	+0,6
3	16,5	3,40	16,8	+0,3
4	18,5	3,67	18,4	-0,1
5	19,5	3,58	19,5	0
10	23,5	—	—	—
$\infty$	23,5	—	—	—

$$\bar{\alpha} = 3,61. \quad \beta = \frac{0,37}{10^8}$$

Verdampfung.

0,86	—	—	0,1	—
------	---	---	-----	---

Bezeichnet man mit  $\beta$  die von der Einheit der Oberfläche bei der Druckdifferenz 1 verdampfende Wassermenge in Grammen, so ist:

$$(6) \quad \beta = \frac{a}{S \cdot e \cdot 10^4}.$$

Wenn die Hypothese (4) die Erscheinung allgemein wiedergäbe, so müsste  $\beta$  eine absolute Constante sein. Schon für ein und dasselbe Glas ist dies nicht der Fall: bei kleineren Beschlägen ergibt sich jedesmal ein kleinerer Werth  $\beta$ , als bei grösseren. Ferner ergab sich bei Steinsalz  $\beta$  bedeutend grösser, als bei Glas (§ 15). Die Hypothese (4) enthält daher noch nicht das allgemeine Gesetz der Erscheinung.

§ 15. Ausser dem Glase wurden noch einige andere Substanzen in der gleichen Weise untersucht, und zwar zunächst Steinsalz, welches Material von der Stassfurter Direction freundlichst überlassen wurde.

Um den Druck des Wasserdampfes über gesättigter Steinsalzlösung zu bestimmen, wurde gepulvertes Steinsalz mit Wasser angerührt, von dem so hergestellten Brei in das Reservoir bei  $F$  gebracht, der umgebende Aether auf verschiedene Temperaturen gebracht und jedesmal der Dampfdruck durch das Manometer bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle verzeichnet, in welcher  $\vartheta$  die Temperatur des Steinsalzbreies,  $p$  den Dampfdruck über demselben,  $p'$  den  $\vartheta$  entsprechenden Druck des Dampfes über reinem Wasser bedeutet. Für das kleine benutzte Temperaturintervall ergibt sich  $p/p'$  merklich constant.<sup>1)</sup>

1) Kirchhoff hat (Ges. Abhandl. p. 476) aus der mechanischen Wärmetheorie die Gleichung abgeleitet:

$$\frac{d \cdot \log \frac{p}{p'}}{dt} = \frac{\Theta}{m} \cdot \frac{k}{R} \cdot \frac{1}{(a + t)^2},$$

wo die Grössen rechterhand die von Kirchhoff ihnen beigelegte Bedeutung haben und vorausgesetzt ist, dass der mit reinem Wasser in Berührung befindliche Wasserdampf sich bis zur Condensation wie ein vollkommenes Gas verhält. Ein angenäherter Werth von  $Q/m$  lässt sich aus einigen Versuchen Winkelmann's entnehmen (Diss. Bonn 1872. p. 11. Nr. 29, 34, 35), bei welchen die Sättigung des Wassers mit Chlornatrium nahe erreicht war.  $Q/m$  ist hiernach negativ und dem absoluten

Tabelle 6.

Druck des Wasserdampfes über gesättigter Steinsalzlösung.

$\vartheta$	$p$	$p'$	$p - p'$	$\frac{p'}{p}$
18,71	11,8	16,03	4,23	0,74
17,71	11,0	15,05	4,05	0,73
16,71	10,4	14,13	3,73	0,74
15,71	9,8	13,26	3,46	0,74
14,71	9,1	12,44	3,34	0,73
13,71	8,5	11,66	3,16	0,73

Aus einem Steinsalzkrystall hatte Hr. Dr. Rüst die Güte, Stäbchen von ungefähr 1 mm Dicke durch Schleifen herzustellen. Eine passende Zahl solcher Stäbchen wurde an der Wage aufgehängt und in derselben Weise wie die Gläser untersucht. In der folgenden Tabelle sind zwei Versuchsergebnisse über das Steinsalz verzeichnet. Bei der ersten wurde der Dampfdruck durch reines Wasser im Reservoir bei  $F$ , bei der zweiten durch ein Gemisch von festem Steinsalz und Wasser hervorgebracht. Der Dampfdruck  $p$  im Versuchsraum war stets kleiner, als der Dampfdruck  $p_1$  über gesättigter Steinsalzlösung bei der Temperatur  $\vartheta_1$  des Versuchsraumes ( $p$  ist aus Tab. 6 entnommen).

Tabelle 7.

Steinsalz. 0,216 g (mit Wasser behandelt).

 $S = 6,69$  qcm.  $\varepsilon = 25$ .  $\alpha = 0,508$ .  $b = 0,0274$ .

$\vartheta_1$	$\vartheta$	$p_1$	$p$	$p_1 - p$	$m$	$m$ ber.	$\Delta$	$d \cdot 10^6$ cm
17,33	17,06	10,77	10,61	0,16	12,3	11,2	-1,1	7,4
16,98	16,41	10,56	10,22	0,34	7,3	7,7	+0,4	4,4
17,68	16,51	10,98	10,28	0,70	5,3	5,1	-0,2	3,2
17,68	15,56	10,98	9,69	1,29	3,3	3,1	-0,2	2,0

Steinsalz. 0,59 g (mit Aether behandelt).

 $S = 9,64$  qcm.  $\varepsilon = 30$ .

16,18	10,81	10,08	9,64	0,44	16,2	—	—	5,6
17,08	7,71	10,62	7,84	2,78	5,2	—	—	1,8
17,08	4,71	10,62	6,38	4,24	3,5	—	—	1,2

Werth nach  $< 3$  Centigrade. Setzt man nun für das kleine Temperaturintervall  $13-19^\circ$   $Q/m$  constant  $= -3$  und bezeichnet  $p/p'$  für 13 und  $19^\circ$  bezüglich durch  $u_0$  und  $u$ , so finden wir  $u_0/u = 1,002$ , mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Versuche merklich  $= 1$ , wie oben gefunden.

Die gefundenen Werthe von  $d$  liegen innerhalb der Grenzen, welche sich bei verschiedenen Gläsern unter ähnlichen Umständen ergeben haben.

Das Zeitgesetz des Niederschlags und der Verdampfung ergibt sich wie beim Glase.

Tabelle 8.

Steinsalz.

$S = 6,9$  qcm.  $a = 0,508$ .  $\varepsilon = 25$ .  
 $\vartheta_1 = 17,33$ .  $\vartheta = 17,06$ .  $p_0 = 10,61$ .

Niederschlag.

$t$	$m$	$\alpha$	$m$ ber.	$\Delta$
0	0	—	—	—
1	6,3	7,30	6,4	+0,1
2	7,3	7,45	7,4	+0,1
3	8,3	7,90	8,3	0
4	9,3	8,61	9,0	-0,3
5	9,8	8,17	9,7	-0,1
$\infty$	12,3	—	—	—

Durch Betrachtungen, wie sie im § 1 angestellt wurden, lässt sich zeigen, dass, wenn das benutzte Steinsalz reines Chlornatrium wäre, die vorstehenden Resultate auf einen messbaren Wirkungsbereich der Molecularkräfte zurückgeführt werden müssten. Hr. Dr. Mylius hatte die Güte, das benutzte Steinsalz chemisch zu untersuchen, er konnte in demselben eine Spur Chlormagnesium nachweisen, eine Substanz, über deren gesättigter Lösung in Wasser wir bei  $17,8^\circ$  einen Dampfdruck  $= 5,2$  mm fanden. Es folgt daraus, dass die beim Steinsalz gefundenen Erscheinungen sich ähnlich wie die beim Glase gefundenen erklären, indem das Chlormagnesium beim Steinsalz die Rolle des Alkalis beim Glase übernimmt.

§ 16. Ein Platinblech von 18 qcm Oberfläche zeigte selbst bei einer Temperatur, die nur  $0,23^\circ$  unterhalb des Thaupunktes lag, gar keinen merklichen Wasserbeschlag. Bei Benutzung gereinigter Platingefässe zu Wägungen sind daher keine Fehler wegen der Wasserhaut zu befürchten.

§ 17. Schellackplättchen, welche sich vor dem Electroskop in feuchter Luft als sehr gut isolirend erwiesen, absor-

birten sehr grosse Quantitäten Wasser; die Wasseraufnahme befolgte aber hier ein ganz anderes Zeitgesetz, als beim Glase, und dauerte so lange, dass ihr Ende nicht abgewartet werden konnte. Um diese Thatsache weiter zu verfolgen, wurde Schellack Wochen lang unter Wasser aufbewahrt und die Gewichtszunahme der abgetrockneten Substanz von Zeit zu Zeit bestimmt. 1 g Schellack absorbirte so in einer Woche 0,01 g, in vier weiteren Wochen 0,02 g, in sieben weiteren Wochen 0,045 g Wasser. Immer erwies sich dabei die abgetrocknete Substanz als ein sehr guter Isolator. Durch welchen Vorgang hier das Wasser aufgenommen wird, ist nicht ermittelt worden.

§ 18. Schlussbemerkungen. Fasst man diese Resultate zusammen, so ergibt sich:

1. An keinem in Wasser unlöslichen Körper (Platin, Glas mit Kieselsäureüberzug, alkalifreiem Glase) mit glatter Oberfläche<sup>1)</sup> konnte oberhalb des Thaupunktes ein Wasserbeschlag durch Wägung nachgewiesen werden; ein etwa gebildeter kann bei der Empfindlichkeit der benutzten Wage die Dicke von 1 bis 2 Milliontel Millimeter nicht übersteigen.

2. Die durch Wägung gemessene Wasserhaut, welche sich bei alkalihaltigem Glase oberhalb des Thaupunktes bildet, rührt von einer kleinen Quantität freien oder locker gebundenen Alkalis an der Glasoberfläche her. Dasselbe muss jedesmal so viel Wasser anziehen, bis der Dampfdruck über der gebildeten Alkalilösung gleich dem Dampfdruck im Versuchsraum geworden ist.

3. Dieser durch Wägung gemessene Wasserbeschlag bei alkalihaltigem Glase ist die Ursache der electrischen Oberflächenleitung, welche solches Glas in feuchter Luft vor dem Electroskop zeigt; jedes Glas, bei welchem die benutzte Wage keinen messbaren Wasserbeschlag angab, erwies sich vor dem Electroskop als guter Isolator.

4. Steinsalz zeigte einen viele Milliontel Millimeter dicken Wasserbeschlag bei Temperaturen, für welche der Dampf-

1) Feinvertheilte, pulverförmige Körper bleiben einer besonderen Untersuchung vorbehalten.

druck über gesättigter Chlornatriumlösung grösser war, als der Dampfdruck im Versuchsraum. Es ist aber in dem benutzten Steinsalz eine kleine Quantität Chlormagnesium nachgewiesen worden, welche Wasser anziehen musste, bis der Dampfdruck über der gebildeten Chlormagnesiumlösung gleich dem Dampfdruck im Versuchsraum geworden war.

Versteht man unter dem Thaupunkt einer in Wasser löslichen Substanz in einem Raum die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck über der gesättigten Lösung der Substanz in Wasser gleich dem Dampfdruck in jenem Raum ist, so kann man sagen, dass bei keiner Substanz mit glatter Oberfläche oberhalb ihres Thaupunktes ein die Dicke von 1 bis 2 Milliontel Millimeter erreichender Wasserbeschlag bis jetzt beobachtet worden ist.

Zur Annahme einer Oberflächenanziehung mit messbarem Wirkungsbereich geben diese Resultate keine Veranlassung.

Aus Versuchen über die Oberflächenspannung hat Hr. Quincke<sup>1)</sup> abgeleitet, dass die Capillaritätskräfte auf messbare Distanzen hin wirken, und die grösste Distanz, auf welche hin noch eine Wirkung stattfindet, zu 50 Milliontel Millimeter gefunden. Es liegt uns fern, die Richtigkeit der Schlüsse Quincke's anzuzweifeln, und es würde überhaupt voreilig sein, auf Grund einseitiger Beobachtungen in einer so schwierigen Frage ein Urtheil fällen zu wollen. Allein in den Messungen, welche wir über das Gewicht der Wasserschicht bei Glas und anderen Körpern angestellt haben, ist uns nichts entgegengetreten, woraus eine Wirkung der Molecularkräfte auf messbare Distanzen hin zu erschliessen wäre.

Freiburg i. Br., im Januar 1886.

1) Quincke, Pogg. Ann. 137. p. 413. 1869.

## II. *Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen; von Robert von Helmholtz.*

(Inauguraldissertation.)

### I. Einleitung und Begründung der Methode.

Die interessanten Beziehungen, welche sich aus der mechanischen Wärmetheorie für die Verdünnungswärmen und Dampfspannungen von Salzlösungen ergeben, haben sich experimentell nicht in dem Maasse bestätigt, als die Sicherheit der theoretischen Schlussfolgerungen es erwarten liess. Zwar hat schon im Jahre 1858 Hr. G. Kirchhoff eine Prüfung der betreffenden Formeln mittelst der Data versucht, die Regnault und Thomsen über Schwefelsäurelösungen gegeben hatten. Hierbei wurden die vorkommenden Integrationsconstanten empirisch bestimmt, und auf diese Weise eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Dampfspannungen erreicht. Sobald man aber versucht, diese Constantenbestimmungen zu umgehen, also z. B.: die Verdünnungswärme  $W$  aus der Gleichung:

$$W = R \vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta} \log \frac{p}{P}$$

zu berechnen, ohne zuerst zu integrieren, so erhält man gänzlich falsche Zahlen; ja es kommt vor, dass die berechneten Verdünnungswärmen negativ statt positiv ausfallen. Es liegt nahe, diese Fehler der unberechtigten Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes zuzuschreiben, und zu versuchen, ob die Abweichungen von letzterem nicht vielleicht eben aus jenen Fehlern zu ermitteln seien. Einige in dieser Richtung angestellte Ueberlegungen und Berechnungen zeigten mir jedoch sehr bald, dass dies unmöglich ist, und dass trotz der relativen Vorzüglichkeit der betreffenden Beobachtungen doch die Hauptschuld auf die Ungenauigkeit der letzteren fällt. Wenn eine ähnliche Arbeit,

welche kürzlich von Hrn. Arons<sup>1)</sup> in Bezug auf Kochsalz-lösungen unternommen worden ist, ebenfalls nur geringen Erfolg ergeben hat, so ist dies nach meinen jetzigen Erfahrungen wiederum nur auf die mangelhafte Darstellung der Dampfspannungen durch die Wüllner'schen Formeln zu schieben. Der grosse Einfluss der Beobachtungsfehler kann übrigens nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass es sich um eine Differenz zweier Spannkkräfte handelt, die wenigstens in niederen Temperaturen sehr klein ist, und bei deren Bestimmung der Fehler einer Spannkraftablesung doppelt vorkommen kann.

Während ich mit obigen Ueberlegungen und Rechnungen, die ich hier nicht weitläufiger anführen will, beschäftigt war, regten mich einige Versuche, die Hr. J. Kiessling mit seinem Nebelapparat<sup>2)</sup> anstellte, zu der Frage an, ob man nicht aus der Grösse der adiabatischen Druckerniedrigung, welche nöthig ist, um Nebel aus feuchter Luft niederzuschlagen, den Sättigungsgrad dieser Luft mit Genauigkeit ermitteln könne. Die Verwandtschaft dieser Frage mit derjenigen nach der Dampfspannung von Lösungen liegt auf der Hand; denn gelingt es, den Sättigungsgrad einer Luftmasse, welche mit einer Lösung in Berührung steht, zu bestimmen, so ist damit mittelbar auch der Druck des Wasserdampfes in derselben gegeben. Auch Regnault hat ja seine Schwefelsäuregemische hauptsächlich zu dem Zweck untersucht, um ein genaues Vergleichsmaass für den hygrometrischen Zustand der Luft zu definiren. Er hat dabei abgesehen von dem Einfluss der Luft auf die Dampfspannungen und hat zur Reduction der Dampfdrucke auf Dampfdichten bei den gewöhnlichen Temperaturen das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz als genügend erachtet. Auch wir wollen vorläufig beide Annahmen beibehalten und erst später die Grenzen ihrer Berechtigung prüfen. „Sättigungsgrad“ des Dampfes oder der Luft nennen wir also den Quotienten

1) Arons, Wied. Ann. 25. p. 408. 1885.

2) J. Kiessling, Abh. d. naturwiss. Vereins von Hamburg-Altona. 3. Abth. 1. 1884.

aus dem wirklich vorhandenen Druck des Wasserdampfes durch denjenigen, welchen gesättigter Wasserdampf bei derselben Temperatur besitzt, zum Unterschied von der „relativen Feuchtigkeit der Luft“, welche durch das Verhältniss der betreffenden Dampfdichten zu messen ist. Der Sättigungsgrad werde von jetzt ab mit  $\lambda$  bezeichnet.

Wie man diese Grösse aus adiabatischen Druckänderungen berechnen kann, ergibt sich aus folgenden Ueberlegungen:

Wenn ein Gas vom Druck  $P_1$  und der Temperatur  $\vartheta_1$  ohne Wärmezufuhr ausgedehnt wird, bis es den Druck  $P_2$  hat, so ist die Temperatur  $\vartheta_2$ , welche es dadurch erreicht, gegeben durch die Gleichung:

$$(1) \quad \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{c_p - c_v}{c_p} \log \frac{P_2}{P_1},$$

wo  $c_p$ ,  $c_v$  die specifischen Wärmen des Gases sind. Wir setzen von jetzt ab:

$$\frac{c_p - c_v}{c_p} = k,$$

und bemerken, dass  $k$  mit dem Verhältniss  $\gamma$  der specifischen Wärmen, welches aus der Schallgeschwindigkeit abgeleitet werden kann, zusammenhängt durch die Gleichung:

$$k = 1 - \frac{1}{\gamma}.$$

Es ist  $\gamma$  und  $k$  eine Grösse, welche wesentlich von dem molecularen Bau des Gases abhängt. Unsere Voraussetzung, dass der Wasserdampf dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz folge, implicirt daher noch nicht, dass das  $k$  für ihn den aus der Gastheorie abgeleiteten Werth behalte. Trotzdem setzen wir im Folgenden das  $k$  für Wasserdampf gleich der entsprechenden Grösse für Luft, weil wir es hier vorläufig nur mit solchen Luft-Wasser-Gemengen zu thun haben wollen, in welchen die Masse der Luft so bedeutend die des Wasserdampfes überwiegt, dass der thermische Einfluss des letzteren verschwindet. Dies geschieht sehr einfach dadurch, dass wir atmosphärische Luft zu den Mischungen

benutzen. Die Menge derselben ist dann bei 30° C. noch beinahe vierzigmal so gross, als die des in ihr enthaltenen gesättigten Wasserdampfes.

Ich wende also die Formel:

$$(1) \quad \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = k \log \frac{P_2}{P_1}$$

unverändert auf ein derartiges Gemenge an. Der Gesamtdruck  $P$  ist dann zusammengesetzt aus den Partialdrucken der Luft  $p$  und des Wassers  $\pi$ .

Also schreiben wir:

$$(1_a) \quad \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = k \log \frac{p_2 + \pi_2}{p_1 + \pi_1}.$$

Ich bemerke, dass unter den gemachten Annahmen die Proportion gilt:

$$(2) \quad p_2 : p_1 = \pi_2 : \pi_1,$$

also auch:

$$(1_b) \quad \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = k \log \frac{\pi_2}{\pi_1}.$$

Durch die betrachtete Depression — wir wollen mit diesem Ausdruck von jetzt ab stets eine adiabatische Druckverminderung bezeichnen — wird nun im allgemeinen der Sättigungsgrad  $\lambda$  des Dampfes geändert werden.

Ob dasselbe freilich bei Depression gerade wächst, und ob es schliesslich gleich 1 wird, d. h. mit anderen Worten, ob der Dampf durch die Ausdehnung gesättigt und niedergeschlagen werden kann, ist ohne weiteres nicht zu entscheiden.

Wir wollen zunächst fragen: Welches ist die Bedingung dafür, dass ein gesättigtes Dampf-Luft-Gemisch durch eine Depression übersättigt wird?

Hierbei können wir uns auf eine unendlich kleine Druckänderung beschränken, weil wir ja nur die Richtung zu kennen brauchen, in welcher die Sättigungsgrenze überschritten wird. Wir dürfen dann die Gleichung (1<sub>b</sub>) schreiben:

$$\delta \log \vartheta = k \cdot \delta \log \pi \quad \text{oder} \quad \frac{\delta \log \pi}{\delta \vartheta} = \frac{1}{k \vartheta}.$$

Ist nun die demselben  $\delta\vartheta$  entsprechende Aenderung des Sättigungsdrucks grösser, so wird der Dampf übersättigt; ist sie kleiner, so wird er ungesättigt. Es kommt also nur darauf an, ob der aus den Spannkraftstabellen berechnete numerische Werth von:

$$(3) \quad \frac{d \log II}{d\vartheta} > \text{ oder } < \frac{1}{k\vartheta}$$

ist, wenn wir mit  $II$  die Drucke gesättigten Dampfes bezeichnen.

Für  $0^\circ$  ist z. B.: von Zeuner berechnet, für Wasser:

$$\frac{d \log II}{d\vartheta} = 0,071\,502.$$

Während die rechte Seite von (3) wird, wenn wir  $\gamma = 1,4053$  (Röntgen) setzen:

$$= 0,012701.$$

Also wird gesättigter Wasserdampf, auch wenn er mit Luft gemischt ist, sich bei adiabatischer Ausdehnung niederschlagen.

Man kann dasselbe auch so ausdrücken: Jenachdem die Spannkraftcurve steiler oder flacher verläuft, als die an der betreffenden Stelle sie schneidende adiabatische Curve, wird bei Depression oder bei Compression Niederschlag erzeugt. Denn einige analoge Ueberlegungen zeigen, dass im Fall adiabatischer Compression nur die Zeichen  $>$  und  $<$  in (3) zu vertauschen sind.

Haben wir es aber mit einem ungesättigten Dampf zu thun, so fragt es sich, ob  $\lambda = \pi/II$  bei einer beliebigen kleinen Depression wächst. Dies ist der Fall, wenn:

$$\frac{\delta \log \pi}{\delta\vartheta} < \frac{d \log II}{d\vartheta} \text{ ist.}$$

Da aber die linke Seite ebenso wie vorher  $= 1/k\vartheta$  ist, so entscheidet dieselbe Ungleichung:

$$\frac{d \log II}{d\vartheta} > \frac{1}{k\vartheta},$$

dass bei Wasserdampf durch Depression, nicht durch Compression, die Sättigungsvermehrung herbeizuführen ist. Durch

Fortsetzung der Depression wird somit auch die vollständige Sättigung zu erzielen sein.

Hr. Clausius hat dieselbe Eigenschaft des Wasserdampfes durch den Beweis erklärt, dass letzterem eine „negative spezifische Wärme des gesättigten Dampfes“ zukomme. Ich habe obige Ableitung, obgleich sie wegen Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes weniger streng ist, vorgezogen, weil sie sich unmittelbar auf Gemenge, sei es mit Luft, sei es mit anderen Gasen, übertragen lässt, sobald man nur dem  $k$  entsprechende Werthe gibt. So z. B. ergibt sich, dass Aetherdampf in gewöhnlichen Temperaturen mit atmosphärischer Luft gemengt, sich bei Depression niederschlägt, während Clausius' Berechnung für reinen Aetherdampf bekanntlich das Gegentheil zeigt. Dieses Resultat konnte ich durch Versuche bestätigen.

Es ist noch zu zeigen, wie aus der Grösse der Depression den Anfangsdruck des Wasserdampfes zu berechnen ist. Hierzu muss man  $P_2$  in der Formel (1):

$$\log \frac{P_2}{P_1} = k \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}$$

dadurch bestimmen, dass bei diesem Druck gerade der erste Niederschlag erfolgt. Kennt man ausserdem Anfangsdruck und Anfangstemperatur des Gemenges, so erlaubt obige Gleichung  $\vartheta_2$  als die Sättigungstemperatur des Wasserdampfes zu berechnen. Aus den Spannkraftstabellen kann man somit den Enddruck  $\pi_2$  und hieraus mittelst der Gleichung:

$$\pi_1 : \pi_2 = P_1 : P_2$$

den gesuchten Anfangsdruck  $\pi_1$  des ungesättigten Dampfes ermitteln. Es würde diese Art der Berechnung, angewandt auf den Dampfdruck von Salzlösungen, vor der directen Beobachtung den grossen Vortheil voraushaben, in den niederen Temperaturen am genauesten zu sein, weil dort die Luft am wenigsten Wasserdämpfe enthält, also das Gemenge am besten der Formel folgt. Ein weiterer Vorzug wäre, dass Fehler in der Temperaturbestimmung von verhältnissmässig geringem Einfluss sind, da die zu beobachtende Depressionsgrösse nur von Druckverhältnissen abhängt, und sich diese viel langsamer ändern, als die Drucke selbst.

Ob diese Methode also praktisch und mit Vortheil ausführbar ist, hängt, wie man sieht, lediglich davon ab, ob der den Thaupunkt definirende Druck  $P_s$  genau genug zu ermitteln ist.

Im Folgenden ist der Versuch gemacht, dieses durch Beobachtung der ersten Nebelbildung auszuführen. Ob und inwieweit der Eintritt von Nebeln zusammenfällt mit der genauen Sättigung, muss freilich noch festgestellt werden, und deshalb habe ich zuerst mit gesättigten Wasserdämpfen Versuche in dieser Richtung hin angestellt. Jedenfalls gewährt aber diese Art der Temperaturberechnung — denn weiter ist es ja nichts — einen gewissen Schutz gegen Fehler, die durch Wärmeleitung hervorgebracht sind. Denn in das Innere des Gases, wo die Nebel beobachtet werden, wird selbst bei ziemlich langsamer Depression keine Wärme von aussen eindringen. Dieselbe kann daher wirklich als eine adiabatische Ausdehnung betrachtet werden, was von den Versuchen bestätigt werden wird. Die Anordnung und Construction der Apparate, mit welchen die diesbezüglichen Experimente ausgeführt wurden, war folgende:

## II. Beschreibung der Apparate und Versuche.

Ein etwa 25 cm langes und 4 cm weites Glasrohr  $A$ , Fig. 1, war an beiden Enden mit je einer Spiegelglasplatte verschlossen. In der Mitte der unteren Mantelseite war ein anderes Glasrohr mit der Erweiterung  $B$  (welche aber später wegfiel) angeblasen. Dasselbe enthielt die zu untersuchende Flüssigkeit. Eingeführt wurde dieselbe mittelst des Heberrohres  $C$  a  $B$ , welches über den Rand des Wasserbades, in das der ganze Apparat eingesetzt war, hingegreichte. Am Cylinder  $A$  waren ausserdem noch die Hähne  $\beta$  und  $\gamma$  angebracht. Der eine  $\gamma$ , der etwas weiter als die gewöhnlichen Hähne eine etwa 3 mm lichte Oeffnung besass, konnte durch einen Hebel rasch geöffnet werden und erlaubte so dem Gase im Inneren des Cylinders eine rasche Druckausgleichung mit der Atmosphäre. Der andere Hahn  $\beta$  war durch einen sich theilenden Schlauch  $III$  mit einem Wassermanometer  $M$  und dem Senkgefäss  $S$  verbunden. Letzteres bestand in einem unten offenen, oben durch den Hahn  $\delta$  verschliessbaren Cylinder von geeigneten

Dimer  
und d  
der B  
sionen  
den.



durch  
Spritz  
derte,  
das H  
einem  
Wasse  
zwei  
E  
des C  
beider  
einfach  
stellte  
jederz  
vieler  
als sel

Dimensionen, welcher beliebig tief in Quecksilber eingetaucht und dann festgestellt werden konnte. Hierdurch konnten mit der Hand auf einfache und leichte Weise beliebige Compressionen in dem Röhrensysteme *SIMAB* hervorgebracht werden. (In manchen Fällen geschah dies auch noch einfacher

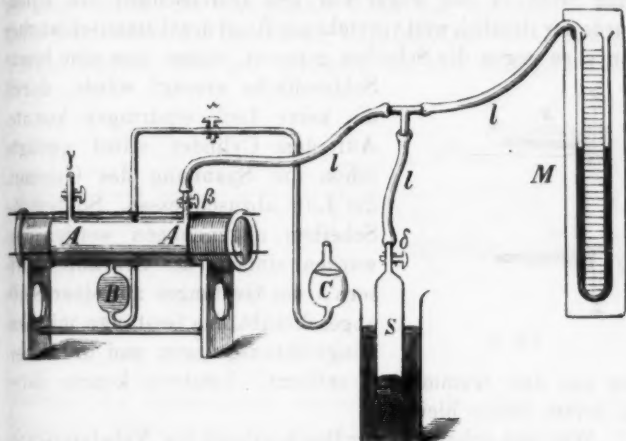


Fig. 1.

durch Einblasen von Luft mit dem Munde oder einer kleinen Spritze.) Der Hahn  $\alpha$ , der immer geschlossen war, verhinderte, dass die Flüssigkeit durch diese Compressionen durch das Heberrohr zurückgedrängt wurde. Das Rohr  $A$  war auf einem passenden Gestell in einen Kasten gestellt, der als Wasserbad diente und seinerseits durch Spiegelplatten an zwei gegenüberliegenden Seiten geschlossen war.

Es erübrigt nur noch, über den luftdichten Verschluss des Cylinders zu berichten. Da er Druckänderungen in beiderlei Richtungen ertragen musste, so erwies sich eine einfache Ankittung der Scheiben als unzweckmässig. Auch stellte es sich als wünschenswerth heraus, dass die Scheiben jederzeit abgenommen und gereinigt werden konnten. Nach vielerlei Versuchen erwies sich die Einrichtung der Fig. 2 als sehr praktisch. Es wurde ein Stück einer passend weiten

Gummiröhre über die Enden des Cylinders und die Spiegelscheiben gezogen. Letztere passten ungefähr auf den abgeschliffenen Rand des Rohres, waren aber durch keinerlei Bindemittel (auch nicht durch Fett) daran festgehalten. Mittelst zweier durch ein Gestänge *g* verbundener Metallringe *a* (man sieht in der Figur nur den Durchschnitt des einen) wurde der ziemlich weit vorstehende Rand des Gummischlauches von vorn gegen die Scheiben gepresst, sodass hier eine breite

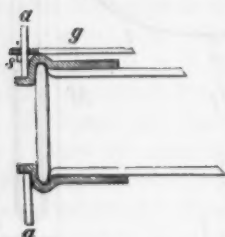


Fig. 2.

Schlussfläche erzeugt wurde, durch die keine Luft eindringen konnte. Auf dem Cylinder selbst genügte schon die Spannung des Gummis, die Luft abzuschliessen. Sollten die Scheiben abgenommen werden, so wurden einfach die Schraubenmutter *s* des Gestänges auf einer Seite abgeschraubt, das Gestänge mit dem Ringe herausgezogen und die Schei-

ben aus dem Gummiringe entfernt. Letzterer konnte dabei an seiner Stelle bleiben.

Wie man schon aus der Beschreibung des Nebelapparates erkennen wird, war der Cylinder *A* der Dampfraum, welcher das Luft-Wassergemenge enthielt. Es kam vor allem darauf an, die hierin entstehenden Nebel gut zu beleuchten und jedes fremde Licht abzuhalten. Daher wurden die Versuche in einem möglichst dunklen Zimmer angestellt; nur das Manometer musste natürlich beleuchtet sein. (Das Thermometer des Wasserbades wurde immer vor und nach jedem Versuche abgelesen). Der Nebel selbst wurde auf folgende Weise sichtbar gemacht:

Mittelst einer grossen Linse und einiger passend geschnittener Schirme *P* (siehe Fig. 3) wurde von dem Lichte eines Argandbrenners ein schmaler möglichst intensiver Strahlenkegel mitten durch den Nebelraum in seiner Längsaxe hindurch geleitet, sodass das Bild der Flamme noch in letzteren hineinfiel. Nach dem Wiederaustritt aus dem Cylinder wurde alles Licht abgeblendet, sodass man nur schräg von oben, aber in möglichst kleinem Winkel auf den Ort des

Strahl-  
Licht-  
schwei-  
oder g-  
wichti-  
zu ko-  
kelhei-  
Verun-



trächt-  
Besch-  
bemer-  
die B-  
schon  
eine  
dann  
von d-  
wünc-  
zeugt-  
wesen

A-  
sache  
Lung-  
hervo-  
Atmo-  
Diese  
N-  
und d-

Strahlenkegels herabsehen konnte. Theoretisch fiel also kein Licht in das Auge, ausser, falls solches von etwa im Strahle schwebenden Körperchen, z. B. von Nebelkugeln reflectirt oder gebeugt wurde. Es hat sich herausgestellt, dass es sehr wichtig ist, diesem theoretischen Zustande möglichst nahe zu kommen, da die schwächsten Nebel nur bei völliger Dunkelheit der nächsten Umgebung wahrnehmbar sind. Geringe Verunreinigung oder gar Beschlag auf den Scheiben beein-

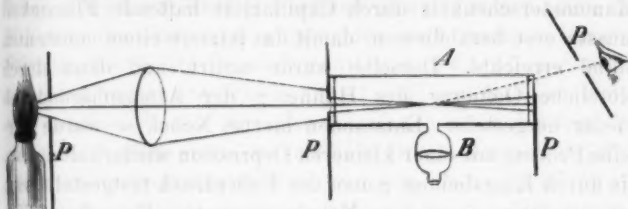


Fig. 3.

trächtigt die Genauigkeit beträchtlich. Da aber besonders Beschläge nicht immer zu vermeiden sind, so mussten, wie bemerkt, die Scheiben öfters geputzt werden. Sind jedoch die Bedingungen günstig, so kann man bei einiger Uebung schon eine ganz kleine Anzahl, man möchte sogar sagen, eine zählbare Menge von Nebelkugeln sehen. Man ist dann ganz sicher, ob Nebel entstanden sind oder nicht, sodass von dieser Seite die Genauigkeit der Einstellung kaum zu wünschen übrig lässt. Ich habe mich übrigens auch überzeugt, dass letztere bei Anwendung von Sonnenlicht nicht wesentlich erhöht wird.

**Ausführung der Versuche.** — Das Ziel der Versuche selbst bestand darin, mit dem Senkgefäß (oder der Lunge etc.) im Cylinder A einen derartigen Ueberdruck hervorzubringen, dass nach plötzlichem Ausgleiche mit der Atmosphäre gerade die erste Spur Nebel sichtbar wurde. Dieser Punkt wurde folgendermassen gefunden:

Nachdem das Wasserbad umgerührt, die Temperatur und der Barometerstand abgelesen war, wurde der Hahn  $\gamma$

geschlossen, das Senkgefäß *S* bis zu einem zunächst beliebigen am Manometer ungefähr abzulesenden Druck in das Quecksilber eingetaucht und durch den Hahn *δ* von dem übrigen Röhrensystem abgeschlossen. Nun wurde einige Zeit gewartet, bis die durch die Druckvermehrung erzeugte Temperaturerhöhung ausgeglichen und die etwa eingeführte atmosphärische Feuchtigkeit mit dem übrigen Dampf in Gleichgewicht gekommen war. Auch die an den Wänden des einen Manometerschenkels durch Capillarität haftende Flüssigkeit musste erst herabfliessen, damit das letztere einen constanten Stand erreichte. Derselbe wurde notirt, und dann durch plötzliche Oeffnung des Hahnes *γ* der Atmosphärendruck wieder hergestellt. Entstanden hierbei Nebel, so wurde derselbe Process mit einer kleineren Depression wiederholt u. s. w., bis durch Eingabelung genau der Ueberdruck festgestellt war, der die letzte Spur von Nebeln erzeugte. Es gelang dies meist so genau, dass die einzelnen Beobachtungen um höchstens 2 mm Wasser vom Mittel abwichen. Dieser Beobachtungsfehler war unabhängig von der absoluten Grösse der Depression, weil er eben von der Unsicherheit des Auges im Erkennen so feiner Helligkeitsunterschiede herrührt. Die procentische Genauigkeit ist also grösser bei grossen Depressionen. Nach dem Versuche wurde abermals das Thermometer abgelesen. Da derselbe aber meist einige Minuten gedauert, die Temperatur sich also im allgemeinen verändert hatte, so wurde er noch zweimal wiederholt und konnte jetzt viel schneller ausgeführt werden, da ja die ungefähre Grösse des *D* (so wollen wir von jetzt ab die Depression bezeichnen) schon feststand. So wurde doch eine Constanz der Temperatur bis auf  $0,1^{\circ}$  während eines Versuches erreicht.

Einige Vorsichtsmaassregeln, wie Calibrirung des Thermometers, des Manometers; continuirliche Umrührung, Reduction der Drucksäulen auf  $0^{\circ}$ , habe ich in dieser Arbeit noch unterlassen, weil es mir mehr auf Erprobung der Methode, als auf absolut richtige Zahlen ankam; doch habe ich mich überzeugt, dass die hierdurch begangenen Fehler 1 Procent bei weitem nicht erreichen.

## III. Nebelbildung über reinem Wasser.

Nach den theoretischen Erörterungen und der allgemein verbreiteten Anschauung müsste gesättigte Luft bei der kleinsten, ja bei einer unendlich kleinen Depression Nebel erzeugen. Wenn daher reines destillirtes Wasser in das Gefäss *B* gebracht wird, sollte man erwarten, dass nach einiger Zeit der gesättigte Zustand im Cylinder *A* erreicht werde, also die Depression *D* beliebig klein gemacht werden könne. Schon die ersten Versuche zeigten aber, dass dies nicht der Fall ist, dass zwar im allgemeinen nach wenigen Minuten Sättigung, d. h. ein ziemlich constanter Zustand eingetreten war, dass aber der Werth von *A* (wir wollen *D* in Bezug auf reines Wasser mit dem griechischen Buchstaben bezeichnen) erstens stets eine endliche Grösse hatte und ferner bedeutend schwankte (nämlich zwischen etwa 10 und 40 mm Wasserdruck), sich aber meist in der Nähe des Mittelwerthes von 25 mm bewegte. Als eine Ursache dieser Unregelmässigkeit ergab sich zunächst die wechselnde Benetzung der Cylinderwände. Wurden dieselben über einer Flamme im durchgehenden Luftstrome getrocknet, sodass die einzige verdampfende Wasserfläche im Gefäss *B* stand, so dauerte es mehrere Stunden, bis das *A* auf obigen Mittelwerth herabging. Der tiefste bei diesem Stand des Wasserspiegels erreichte Werth — etwa 17 mm — wurde immer erst nach einem ganzen Tage beobachtet. Obgleich die Diffusion des Dampfes durch die 1,5 cm weite Oeffnung des Rohres *B* in den Cylinder zu geschehen hat, scheint dieser Umstand mir nicht genügend zu sein, die grosse Langsamkeit der Sättigung zu erklären, vielmehr glaube ich, dass die Adsorption des Glases eine gewisse Rolle dabei spielt. Denn nach Hrn. Bunsen's neuesten Untersuchungen braucht feuchtes Glas eine sehr lange Trocknung im heissen Luftstrome, um ganz von Wasser befreit zu werden. Es wird daher auch umgekehrt trockenes Glas viel Zeit bedürfen, um sich vollständig mit Feuchtigkeit zu sättigen. Da mir diese Frage vorläufig ziemlich fern lag, so habe ich mich darauf beschränkt, diese Schwierigkeit möglichst zu umgehen. Dies geschah einfach dadurch, dass ich den Wasserspiegel in den Cylinder un-

mittelbar unter den beobachteten Strahl verlegte. Bei dieser Anordnung ist das Verhältniss der Wasser- zur Glasoberfläche ein sehr viel günstigeres, und der Einfluss der Wände wird als verschwindend betrachtet werden können, was auch daran zu erkennen war, dass es nun einerlei war, ob das Glas nass war oder nicht. In der That erhielt ich von nun ab viel regelmässiger, und zwar viel kleinere Werthe des  $\Delta$ . Dieselben waren als Mittel von vielen Versuchen:

bei	0°	20°	40°	60°
	12	10	8	5 mm Wasser.

Die Abweichung der einzelnen Beobachtung von den hier angegebenen Mittelwerthen betrug bei sonstigen normalen Umständen nicht mehr als zwei Einheiten. Dagegen ist es mir bei höheren Temperaturen auch so nicht gelungen, brauchbare Beobachtungen zu gewinnen. (Dies liegt u. a. daran, dass hier der Dampfdruck so stark mit der Temperatur wechselt, dass das Wassermanometer nie stillstand.) Durch die neue Stellung des Flüssigkeitsspiegels wurde auch erreicht, dass das Sättigungsgleichgewicht binnen weniger Augenblicke hergestellt war, und die Diffusion der äusseren Luft durch die Schläuche und Hähne keinen Einfluss hatte. Kurz, die Zuverlässigkeit der Versuche war eine viel grössere.

Es kommt nun aber noch ein zweiter, sehr wichtiger Factor in Betracht, welcher auf das  $\Delta$  bedeutend einwirkt, das ist der „Dunstgehalt“ der Luft.

Bekanntlich ist von Coulier, Aitken<sup>1)</sup> und Kiessling gefunden, resp. bestätigt worden, dass das Vorhandensein fester Staubkerne in der Luft eine nothwendige Bedingung für Bildung von Nebeln sei. Wenn dieselbe von „Dunst“ — wie Kiessling alle heterogenen Bestandtheile zusammen nennt — befreit ist, so kann man sie nach diesen Untersuchungen bis zu einem beliebigen Grade übersättigen, ohne dass eine Spur von Nebelbildung auftritt: Umgekehrt soll die Nebelbildung desto leichter und stärker auftreten, je mehr Staub der Luft zugemischt ist.

Für die Zuverlässigkeit der hier beschriebenen Methode war es natürlich von höchster Wichtigkeit, in welchem Grade

1) Aitken, Nature 23. p. 195 u. 384.

das  $\Delta$ , d. h. der Eintritt des Nebels von der Staubmenge abhängig ist. Glücklicherweise hat sich gezeigt, dass zwar obige Thatsachen richtig sind, dass es sich aber mit dem Thaupunkte ähnlich verhält, wie mit dem Koch- und Gefrierpunkt. Es ist bekannt, dass Wasser nur so lange stetig und bei normaler Temperatur siedet, als noch Lufttheilchen an den Gefässwänden haften, und dass andererseits die erste Eisbildung auch feste Ansatzkerne braucht. Dennoch benutzt man beide Punkte mit Recht als genaue Temperaturmaasse, weil im allgemeinen jene einschränkenden Bedingungen von selbst erfüllt sind.

Zunächst liess sich in der That bestätigen, dass, wenn die Luft im Apparat filtrirt war, d. h. vorher durch eine mit reiner Watte gefüllte Röhre von etwa 20 cm Länge gegangen war, man Depressionen bis zu  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre hervorbringen konnte, ohne dass irgend eine Spur von Nebeln sichtbar wurde. Theoretisch würde dem eine Abkühlung von etwa 50° C. und eine zehnfache Uebersättigung des Dampfes entsprechen, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur den Versuch macht. Doch sind die Dimensionen des Apparates wohl zu klein, um wirklich den vollen Werth einer so grossen Abkühlung zustande kommen zu lassen. Ich habe daher nicht weiter versucht, bis zu welcher Grenze man auf diese Weise gehen könne.

Ausser der künstlichen Filtrirung gibt es noch eine spontane Reinigung der Luft durch die Gravitation, welche verändernd auf das  $\Delta$  wirken kann. Allerdings ist dieselbe im allgemeinen eine sehr langsame. Im Durchschnitt nimmt  $\Delta$  von selbst pro Stunde bei meinem Apparate nur um etwa 1 mm zu, sodass es nach einem ganzen Tage etwa zwischen 30 und 40 mm beträgt. Da der Durchmesser des Dampf-raumes nur etwa 3 cm war, so kann man daraus beurtheilen, mit welcher Langsamkeit der Staub fällt. Es dauert jedenfalls mehrere Tage, bis die allerfeinsten Kerne gefällt sind. Nach vier Tagen fand ich allerdings keine Spur von Nebeln mehr.

Beträchtlich beschleunigt wird aber der Fall der Staubkörner durch die Nebelbildung. Dies ist sehr erklärlich, da

ja die Fallgeschwindigkeit so kleiner Körper wesentlich von ihrem Gewichte abhängig ist. Man kann also durch einige wenige kräftige Depressionen den Staub vollständig fällen, nur muss man dafür sorgen, dass die Ersatzluft gereinigt ist. Es lässt sich sogar leicht eine solche Grösse der Nebelkörper hervorbringen, dass sie bei der leisesten Druckverminderung fallen, bei Vermehrung steigen. Jedenfalls kommen hierbei noch thermische Gleichgewichtsstörungen in Betracht. Die eindringende Luft ist kälter als die schon vorhandene und hebt diese in die Höhe. Denn nach Aitken genügt eine minimale Temperaturerhöhung, um aufsteigende Staubströme zu erzeugen.

Hieraus geht nun hervor, dass allerdings dafür zu sorgen ist, dass die Luft im Dampfraume von Zeit zu Zeit durch neue unfiltrirte ersetzt werde. (Das Offenstehenlassen der Hähne genügt nicht.) In Praxis wird aber diese Bedingung schon durch die Versuche selbst erfüllt. Durch die Compressionen wird nämlich genügend viel Staub eingeführt, sodass der Werth von  $D$  ohne weiteres constant bleibt; nur morgens bei Beginn der Experimente musste ich stets frische Luft einsaugen. Dass die äussere Luft sich etwa verschieden verhalte an verschiedenen Tagen, habe ich nie bemerkt und halte es auch aus gleich zu entwickelnden Gründen für unwahrscheinlich.

Die Erklärung dieser Erscheinungen scheint mir nämlich auf einigen Sätzen zu beruhen, welche zuerst Sir William Thomson über die Aenderung der Dampfspannung mit der Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche gegeben hat.<sup>1)</sup> Man kann dieselben Resultate mittelst einer Schlussfolgerung erhalten, die derjenigen analog ist, welche in der „Thermodynamik chemischer Vorgänge“ von meinem Vater<sup>2)</sup> in Bezug auf Salzlösungen gebraucht wird.

Bezeichnet nämlich  $F$  die freie Energie eines Körpers, dessen Zustand ausser durch die Temperatur  $\vartheta$  bestimmt ist durch unabhängige Parameter  $p_a$ , so ist:

$$- \frac{\partial F}{\partial p_a} dp_a$$

1) Sir William Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1880.

2) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abhandl. 2. p. 981 ff.

die bei der reversiblen, isothermen Aenderung  $dp_a$  nach aussen abgegebene frei verwendbare Arbeit; oder es ist  $(\partial F / \partial p_a)$  als die Kraft zu bezeichnen, welche auf die Verkleinerung des Parameters  $p_a$  wirkt.

Es sei z. B. der Zustand einer Flüssigkeitsmasse definiert durch die Temperatur  $\vartheta$  und die Oberfläche  $o$ . (Einen Fall, wo diese beiden Variablen genügen, werden wir sogleich betrachten.) Es ist dann:

$$\frac{\partial F}{\partial o} do$$

die Arbeit, welche erfordert wird, um die Oberfläche um  $do$  zu vergrössern. Hieraus geht aber hervor, dass  $\partial F / \partial o$  nichts anderes ist, als der Capillaritätscoefficient der betreffenden Flüssigkeit. Bezeichnen wir denselben mit  $T$ , so ist also:

$$T = \frac{\partial F}{\partial o}.$$

Im speciellen sei die Flüssigkeit in Form von zwei getrennten Kugeln angeordnet; der Radius der einen sei  $r_1$ , der der anderen  $r_2$ .

Wir betrachten die Arbeit, welche zur reversiblen isothermen Ueberführung einer Flüssigkeitsmenge  $dw$  aus der Kugel  $r_2$  in die Kugel  $r_1$  erforderlich ist. Hierbei wird weder das Volumen noch die Temperatur der ganzen Masse geändert, wohl aber die Oberfläche. Die Arbeit ist also einfach  $Tdo$ . Die gesuchte Aenderung  $do$  setzt sich zusammen aus einer Vergrösserung  $+do_1$  der Oberfläche der ersten Kugel und einer Verkleinerung  $-do_2$  der zweiten. Wir können also auch schreiben:

$$Tdo = T \left( \frac{do_1}{dw_1} dw_1 - \frac{do_2}{dw_2} dw_2 \right),$$

wenn  $w_1$  und  $w_2$  die Gewichtsmengen der beiden Kugeln sind.

Nun ist:

$$o_1 = 4\pi r_1^2, \quad do_1 = 8\pi r_1 dr_1,$$

und wenn  $s$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist.

$$w_1 = s \frac{4}{3} \pi r_1^3, \quad dw_1 = 4\pi s \cdot r_1^2 dr_1, \quad \frac{do_1}{dw_1} = \frac{2}{sr_1}.$$

Analog ist alles für die zweite Kugel. Also ist die gesuchte Arbeit:

$$T d\phi_1 = \frac{2T}{s} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) dw, \text{ da } dw_1 = dw_2 \text{ ist.}$$

Hieraus geht hervor, dass bei der Ueberführung einer Gewichtseinheit aus der ersten Kugel in die zweite unabhängig vom Wege geleistet werden kann die Arbeit:

$$\frac{2T}{s} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Dieselbe ist positiv, wenn  $r_2$  kleiner ist als  $r_1$ .

Nun geschehe die Ueberführung durch Verdampfung und Condensation; dann kann man genau dieselben Schlüsse wie bei Salzlösungen anwenden, um die bei diesem Prozesse geleistete Arbeit zu finden. Unter Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes ist sie, wenn  $p(r_1)$  und  $p(r_2)$  die Dampfspannungen über den Kugeln sind:

$$= R \phi \log \frac{p(r_2)}{p(r_1)},$$

wo  $R$  die bekannte Gasconstante ist.

Durch Gleichsetzung beider Arbeitswerthe erhält man:

$$\log \frac{p(r_2)}{p(r_1)} = \frac{2T}{Rs\phi} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right),$$

oder wenn  $r_1 = \infty$ , also die eine Flüssigkeitsmasse eben begrenzt ist, und man deren Dampfdruck mit  $P$  bezeichnet:

$$\log \frac{p(r)}{P} = \frac{2T}{Rs\phi r}.$$

Nach dieser Formel kann man aus dem normalen Dampfdruck  $P$  denjenigen über einer Kugel vom Radius  $r$  finden.

Sir W. Thomson gibt hierfür den Ausdruck:

$$p(r_1) - P = \frac{2T\sigma}{(s-\sigma)r}.$$

Hierin bedeutet  $\sigma$  die Dichte des Dampfes.

Wenn wir dieselbe nach Mariotte-Gay-Lussac setzen:

$$= \frac{P}{R\phi}$$

und  $\sigma$  gegen  $s$  vernachlässigen, so verwandelt sich der Thomson'sche Ausdruck in:

$$p - P = \frac{2TP}{R\phi sr}, \quad \text{oder:} \quad \frac{p-P}{P} = \frac{2T}{R\phi sr},$$

Die rechte Seite ist jetzt identisch mit unserem Ausdruck, die linke wird es, wenn wir:

$$\log \frac{p(r)}{P} = \log \left( 1 - \frac{P - p(r)}{P} \right)$$

entwickeln und die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen. Die Thomson'sche Formel ist ohne das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz mit Hilfe ganz anderer Schlüsse gefunden. Aus beiden Formeln ergibt sich natürlich dasselbe numerische Resultat, dass, wenn der Radius  $\frac{1}{1000}$  eines Millimeters beträgt, der Druck etwa um ein pro Mille vergrößert ist. Beiläufig bemerkt, berechnet sich die Wärme  $Q(r)$ , welche beim directen Uebergange von 1 g Wasser aus der Kugel  $r$  in die ebene Flüssigkeit frei wird, ganz analog der Verdünnungswärme. Sie ist:

$$Q(r) = \frac{2}{rs} \left( T - \vartheta \frac{\delta T}{\delta \vartheta} \right).$$

Eine zufällig von mir gemachte Beobachtung dürfte vielleicht eine experimentelle Bestätigung dieser Resultate enthalten: Wenn nämlich auf einer Glasscheibe ein feiner Beschlag gebildet ist, über den dickere Tropfen zerstreut sind, so bildet sich bald um die letzteren herum eine Scheibe, welche vom feineren Beschlag befreit ist, ein Beweis, dass die kleinen in die grossen Tropfen überdestillirt sind.

Wenden wir die eben gewonnenen Resultate auf die Nebel an. Die einzelnen Nebelkörperchen können wir als Kugeln betrachten. Wie gross deren Radius ist, lässt sich noch schwer schätzen; er scheint aber von der Ordnung der Lichtwellen zu sein, da man Nebel beobachten kann, welche noch keine Interferenzfarbenercheinungen zeigen, bei welchen also der Gangunterschied der hindurchgegangenen und vorbeigegangenen Strahlen klein im Vergleich zu einer Wellenlänge ist. Noch kleiner sind natürlich die Staubkerne. Es wird daher schon eine merkliche Erhöhung des Dampfdruckes erfordern, um Nebel überhaupt zu erzeugen, und zwar eine um so höhere, je kleiner die Staubkerne sind. Die wesentliche Erhöhung von  $\Delta$  durch künstliches oder natürliches Filtriren der Luft wird hierdurch leicht erklärlich. Nach

den Formeln müsste in absolut reiner Luft sogar überhaupt kein Nebel entstehen, da wir dann sagen können, es seien nur Kerne von unendlich kleinem Durchmesser vorhanden. Zugleich gewinnen wir durch diese Ueberlegung die Ueberzeugung, dass die Grösse  $\Delta$  nicht von der Menge, sondern von der Grösse der Staubkörner abhängt. Es ist nun höchst wahrscheinlich, dass in gewöhnlicher Luft, wie sie über der Erdoberfläche vorkommt, jede Staubgrösse in jedem nicht zu kleinen Luftvolumen vertreten ist, wenn auch in wechselndem Stärkeverhältniss. Da man nun ferner bei einigermaßen günstiger Beleuchtung das Entstehen von einigen wenigen Nebelkugeln ebenso gut sieht, wie von vielen tausenden, so ist es einleuchtend, dass es für die Beobachtung einerlei ist, wieviel Staub von jeder Grösse vorhanden ist, wenn nur überhaupt welcher da ist.

Es geht auch aus den obigen Formeln hervor, dass der Quotient aus dem normalen Drucke in den dem Nebel entsprechenden mit der Temperatur abnehmen würde, da nämlich nach Brunner die Capillarconstante von Wasser sich folgendermaassen ausdrückt:

$$T = 15,83215 - 0,028\,639\,6\,t^\circ \text{ Celsius.}$$

Somit werden in höheren Temperaturen sich unter denselben Umständen leichter Nebel bilden, als in tiefen. Auch dieses wird durch die angegebenen Werthe von  $\Delta$  bestätigt. Versucht man, aus letzterem die Druckdifferenzen zu berechnen, so erhält man z. B.:

$$\text{bei } 0^\circ \log \frac{p_r}{P} = 0,0066,$$

$$\text{„ } 40^\circ \text{ „ „ } = 0,0036.$$

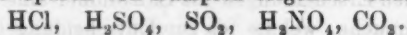
So schnell nimmt nun  $T$  allerdings mit der Temperatur nicht ab, wie diesen Werthen entspräche. Man erhält daher für den anfänglichen Radius der Nebelkugeln zwei verschiedene Werthe, nämlich: 0,00015 und 0,00026 mm.

Es scheint somit bei höheren Temperaturen die grössere Dampfdichte doch noch einen in der Rechnung nicht berücksichtigten, befördernden Einfluss auf die Nebelbildung zu haben. Jedenfalls geben aber diese Zahlen eine interessante Anschauung von der Grössenordnung der Staubtheilchen.

Natürlich gelten alle diese Betrachtungen nicht, wenn ausser den Capillarkräften noch andere, z. B. chemische, zwischen den festen Theilchen und dem Dampf wirksam werden. In diesem Fall kann der Nebel viel früher und stärker auftreten; ja, er kann „permanent“ werden, d. h. sich schon ohne Uebersättigung bilden und erhalten, sodass  $\Delta$  negativ wird, also eine Compression dazu gehört, um den Nebel verschwinden zu machen. Auch Coulier und Aitken kennen ein „activ werden“ der Luft, besonders bei Verbrennung von organischen Substanzen, wie Papier, Tabak, dann sehr stark bei Schwefelverbrennung, überhaupt bei blosser Erhitzung irgend welcher fester Körper. Soviel ich aber die Berichte über ihre Experimente verstehe, arbeiteten sie mit übersättigter Luft. In diesem Fall werden alle beliebigen neutralen, festen Staubtheilchen genügen, Niederschlag zu erzeugen. Dagegen in gerade gesättigter Luft, wie sie in meinem Apparat vorhanden ist, müssen noch chemische Kräfte hinzukommen.

Ich stellte also einige Versuche über den Einfluss von fremden Beimengungen zur Luft an, meist in der Art, dass ich die Luft durch die Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden sollte, hindurch in meinen Apparat sog. Das Resultat derselben war folgendes:

Zunächst liess sich leicht constatiren, dass ausnahmslos in allen Fällen das Vorhandensein von festen Theilchen eine nothwendige Bedingung ist für das Entstehen von irgend welchem Nebel, ob von permanentem oder nicht permanentem. Ja sogar Ammoniak- und Salzsäuredämpfe geben, wenn beide einzeln gut filtrirt und dann zusammengebracht werden, keine Salmiaknebel, was gewiss bemerkenswerth ist. Dagegen entstehen permanente Nebel, sobald zu der gewöhnlichen, mit Wasser gesättigten Luft andere hinzutritt, welche Spuren von Dämpfen folgender Säuren enthält:



Am stärksten wirkt Salzsäure, am schwächsten Kohlensäure. Hierzu genügt es, dass die Luft aus einer Flasche entnommen werde, welche die angegebenen Säuren enthält. Oder man lässt sie noch besser durch die Flüssigkeiten selbst

hindurchgehen. Die permanenten Nebel werden hierbei oft so stark, dass nur noch rothes, dann gar kein Licht mehr durch den Cylinder hindurchdringt. In Bezug auf die einzelnen Säuren ist folgendes zu bemerken:

Die Kohlensäure war auf gewöhnliche Weise mit Marmor und Salzsäure erzeugt und dann mittelst doppelt-kohlensaurem Natron von den Salzsäuredämpfen befreit.

Die schweflige Säure wird z. B. von Kiessling für sehr „activ“ gehalten, weil nach Schwefelverbrennung sehr dicke Nebel entstehen. Ich habe dagegen gefunden, dass, wenn man sie aus ihrer Lösung gewinnt, sie allerdings auch Einfluss hat, aber sehr viel geringeren, und glaube eher, dass jene auffallend starke Erscheinung der Condensation von reinen Schwefeldämpfen, also festen Schwefelkernen zuzuschreiben ist.

Schwefelsäuredämpfe geben sehr starke Nebel. Es mag dies auffallend erscheinen, weil die Dampfspannung der Schwefelsäure immer als verschwindend klein betrachtet wird (z. B. auch von Regnault in den schon genannten Messungen). Doch war es gerade diese Säure, welche mich auf diese ganze Reihe von Versuchen brachte. Als ich nämlich zufällig einmal Luft aus einer Schwefelsäureflasche einsog, bemerkte ich erstens einen entschieden sauren Geschmack und ferner beim Ausathmen einen auffallend verstärkten Hauch. Wohlbemerkt war es nicht Nordhäuser rauchende Schwefelsäure, sondern man kann den Versuch mit jeder Säure machen, nur muss man der allerdings sehr langsamen Verdampfung Zeit und Oberfläche genug gewähren.

Salzsäure, welche ja schon in Luft oft Nebel zeigt, machte den Cylinder sofort ganz undurchsichtig. Nun ist es bekannt, dass die Salzsäurenebel zum grossen Theil aus Salmiak bestehen. Es wäre also möglich, dass das atmosphärische Ammoniak hier wie überhaupt bei allen den zuletzt beschriebenen Erscheinungen als Salzbildner eine Rolle spielt.

Die Versuche, welche ich zur Entscheidung dieser Frage angestellt habe, haben bisher kein genügend sicheres Resultat geliefert. Ich will daher zum Schluss einfach nur folgendes constatiren:

Definirt man „active Luft“ präciser als solche, welche

mit gerade gesättigtem Dampf „permanente“ Nebel erzeugt, so genügt es, um solche hervorzubringen, nicht, den neutralen Dunstgehalt, d. h. die Anzahl der Staubkerne zu vermehren, sondern es müssen noch chemische Kräfte auf den Wasserdampf wirken. Als besonders wirksam sind in dieser Beziehung beigemengte Spuren von Säuredämpfen und in der Luft suspendirte Salze, z. B. Salmiak, zu bezeichnen.

#### IV. Dampfspannungen über Lösungen.

Nachdem durch die vorhergehenden Versuche festgestellt ist, welcher Grad von Sättigung oder Uebersättigung der normalen Luft nöthig ist, damit Nebelbildung eintritt, kann dazu übergegangen werden, mit Hülfe der letzteren den Druck ungesättigter Wasserdämpfe zu bestimmen. Wir dürfen nun freilich nicht mehr, wie es im Anfang angenommen wurde, den Beginn der Nebelbildung mit demjenigen der Sättigung identisch setzen, also die beobachtete Depression  $D$  unmittelbar zur Berechnung der Temperatur  $\vartheta_2$  verwenden.

Ist nämlich  $P$  der Enddruck, bei welchem sich der Nebel bildet, in unserem Fall der Atmosphärendruck, so fällt nach dem vorigen Abschnitt die Sättigung schon mit dem etwas höheren Druck  $(P + A)$  zusammen, und ist  $D$  die ganze Depression, so wird die Sättigungstemperatur  $\vartheta_2$  zu berechnen sein nach der Formel:

$$\log \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = k \log \frac{P + D}{P + A},$$

die sich unmittelbar aus der Gleichung (1) der Einleitung ergibt.

Hat man  $\vartheta_2$  gefunden, so sucht man in den Spannkraftstabellen den zugehörigen Druck  $\pi_2$  und erhält aus diesem den unbekannten Anfangsdruck des Wasserdampfes  $\pi_1$  aus der Proportion:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{P + D}{P + A}.$$

In dieser Weise sind im Folgenden die Spannkkräfte der Dämpfe über einigen Lösungen berechnet worden. Die letzteren wurden zu diesem Behuf ebenso wie früher das reine Wasser in den Cylinder  $A$  des Apparates gebracht, sodass

der beleuchtende Strahl sich unmittelbar über dem Niveau der Flüssigkeit befand. Im allgemeinen waren die Salzlösungen leichter zu untersuchen, als das reine Wasser, weil sich nicht so leicht Beschläge bildeten. Nur wenn ich auf tiefe Temperaturen herabging, etwa den Apparat in Eis packte, entstanden dieselben leicht. Dann musste immer gewartet werden, bis sie vollständig zurückverdampft waren, weil sich ja sonst die gesättigten Wasserdämpfe des Beschlages gemischt hätten mit den ungesättigten der Lösung, also zu kleine Depressionen erhalten worden wären. Der letztere Umstand zeigte umgekehrt stets sofort das Dasein irgend eines nicht hingehörigen Wassertropfens mit grosser Sicherheit an.

Ueber die numerischen Daten, welche ich benutzte, ist Folgendes zu sagen:

Das  $k$  habe ich aus dem Röntgen'schen Werth für das Verhältniss der specifischen Wärmen berechnet, nämlich aus:

$$\gamma = 1,4053,$$

woraus sich ergibt:

$$k = 0,28841.$$

Gerade diesen Werth von  $\gamma$  habe ich deshalb gewählt, weil er mit Hülfe einer analogen Methode gefunden ist, nämlich aus der adiabatischen Abkühlung einer Luftmasse. Es wird daher umgekehrt diese Abkühlung am genauesten durch jenen Werth wiedergegeben werden.

Zieht man aber den Werth, den Hr. H. Kayser aus der Schallgeschwindigkeit bestimmt hat, vor:

$$\gamma = 1,4106,$$

so wird:

$$k = 0,29110,$$

also ein Procent grösser. Dadurch erhöhen sich sämtliche Spannkrafts erniedrigungen ebenfalls um ein Procent.

Was ferner die Spannkräfte des reinen Wassers betrifft, so habe ich hierzu die von v. Broch revidirten Regnault'schen Tabellen benutzt, wie sie sich in der Landolt-Börnstein'schen Sammlung finden. Dieselben sind durchschnittlich um 0,03 mm Quecksilber kleiner, als die Regnault'schen, wenigstens in den gewöhnlichen Temperaturen. Unter

0° (bei etwa -2°) schneidet die Broch'sche Curve diejenige, welche Regnault für Eis berechnet hat, gilt also für flüssiges Wasser. In den Tabellen kommen einige Beobachtungen mit einem Stern bezeichnet vor, bei welchen der Nebel unter 0° entstanden war, da er aber ganz dasselbe Aussehen hatte, wie über 0°, so halte ich es für wahrscheinlich, dass er nicht aus Eisnadeln bestand, und dass es also richtiger ist, die Wassercurve zu gebrauchen. Doch ist diese Frage noch als eine offene zu betrachten.

Mit Hülfe dieser numerischen Daten wurde die Berechnung des Dampfdruckes über den Lösungen ausgeführt.

Es handelte sich zunächst darum, zu prüfen, was mit dieser Methode überhaupt geleistet werden könnte. Ich wollte daher nur einige Lösungen untersuchen, deren Dampfdruck schon früher gut bestimmt war. Leider ist die Auswahl in niederen Temperaturen, für welche ja allein alle unsere Voraussetzungen gelten, eine sehr beschränkte. Bei weitem am genauesten und vortheilhaftesten zur Vergleichung sind wieder die Regnault'schen Schwefelsäurelösungen. Diese Messungen<sup>1)</sup> reichen von 5 bis 35° und sind mittelst befriedigender Interpolationsformeln von Grad zu Grad berechnet worden. Es sei mir an dieser Stelle die Bemerkung gestattet, dass auch hier, wie schon bei anderweitigen Regnault'schen Beobachtungen constatirt worden ist, die Rechnung in den letzten Stellen nicht ganz genau ausgeführt ist, und dass ausserdem aus Versehen die eine Constante der Interpolationsformel durchgängig falsch angegeben ist (die abgedruckte Zahl kommt bei der Berechnung der Constante vor, ist aber nicht die Constante selbst. Es ist der  $\log a$ , in der Formel  $f = a_2 + a_1 \beta^2$ ).

Ich habe also die beiden verdünntesten Regnault'schen Mischungen, nämlich: ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$ ) und ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + 17\text{H}_2\text{O}$ ) hergestellt. Dies geschah dadurch, dass ich eine beliebige Normallösung mittelst schwefelsauren Baryts quantitativ analysirte und ausserdem ihr specifisches Gewicht bestimmte, woraus nach den Kolb'schen Tabellen ebenfalls der Pro-

1) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) 15. p. 179. 1885.

centgehalt sich ergibt. Beide Methoden stimmten innerhalb eines Zehntel Procents überein. Die einzelnen Lösungen wurden dann durch Wägung ebenfalls auf  $\frac{1}{10}$  Proc. genau hergestellt.



$\vartheta$	$D$	$\pi$	$\pi$	$\delta$	$H$	$\lambda = \frac{\pi}{H}$	
	Wasser mm	Nebel- methode mm Quecksilber	nach Regnault mm Quecksilber			Nebel- methode	nach Regnault
0,0°*	798	3,2233	2,8846	-0,839	4,5687*	0,7055*	—
4,0°	821	4,2719	4,0866	-0,185	6,0693*	0,7038*	—
7,3	840	5,3144	5,283	-0,031	7,6202	0,69744	0,6909
12,2	868	7,4008	7,474	+0,073	10,570	0,70018	0,7052
15,2	881	8,9930	9,007	+0,014	12,8374	0,70054	0,7084
19,9	903	12,083	12,244	+0,161	17,256	0,70023	0,7082
24,7	918	16,213	16,325	+0,112	23,1003	0,70187	0,7055
28,6	935	20,407	20,463	+0,004	29,062	0,70217	0,7029
33,2	948	26,603	26,529	+0,074	37,791	0,70393	0,7011



$\vartheta$	$D$	$\pi$	$\pi$	$\delta$	$H$	$\lambda = \frac{\pi}{H}$	
		Nebel- methode	nach Regnault			Nebel- methode	nach Regnault
0°*	437	3,775	3,776	+0,001	4,569	0,8262	0,8207
4,2°	448	5,084	5,174	+0,090	6,155	0,8260	0,8368
6,5	451	5,969	6,090	+0,121	7,215	0,8273	0,8405
8,5	456	6,834	6,981	+0,147	8,266	0,8268	0,8415
13,0	461	9,231	9,374	+0,143	11,137	0,8288	0,8398
14,8	471	10,345	10,511	+0,160	12,512	0,8268	0,8381
16,4	471	11,419	11,619	+0,124	13,858	0,8294	0,8366
20,3	480	14,635	14,750	+0,115	17,688	0,8274	0,8324
24,5	489	18,899	18,957	+0,058	22,826	0,8280	0,8290
29,2	493	24,972	24,943	+0,029	30,090	0,8299	0,8270
39,0	509	43,282	—	—	51,996	0,8324	—
48,0	531	69,208	—	—	83,188	0,8320	—
50,0	532	79,592	—	—	91,978	0,8327	—

In den beiden vorstehenden Tabellen gibt die erste Columne die Temperatur des Wasserbades, die zweite Columne die kleinste Depression  $D$  in mm Wasser, welche beim Barometerstand von 760 mm Quecksilber = 10333 mm Wasser nöthig wäre, um Nebel bei der betreffenden Temperatur zu erzeugen. Die Reduction vom beobachteten auf den Normalbarometerstand geschah durch proportionale Veränderung des

*D* und Abrundung auf ganze Zahlen. Die dritte Columnne enthält die aus den beiden vorigen Daten berechneten Dampfdrucke der Lösung  $\pi$ , die vierte dieselbe Zahl nach Regnault's Beobachtungen; die fünfte Reihe gibt die Differenzen zwischen Regnault's und meinen Zahlen, die sechste den Druck des gesättigten Wasserdampfes  $H$ , die siebente und achte die Quotienten  $\lambda$  beider Drucke ebenfalls nach meinen und Regnault's Beobachtungen. Für Temperaturen, welche zwischen den ganzen Graden liegen, wurden letztere aus den Regnault'schen Tabellen geradlinig interpolirt.

Aus diesen Tabellen geht zunächst folgendes Resultat hervor:

Die Abweichungen der beobachteten und berechneten Dampfspannungen sind für beide Lösungen von derselben Grösse, sie sind bei der concentrirteren nicht grösser. Also ist der Fehler nicht mit der Grösse der Depression gewachsen, oder die stattgefunden Abkühlung einmal  $3^{\circ}$  bis  $4^{\circ}$ , das andere mal  $7^{\circ}$  bis  $8^{\circ}$ , ist in beiden Fällen gleich nahe der theoretischen. Dies könnte nicht der Fall sein, wenn Wärmeleitung stattgefunden hätte, also etwa die Ausgleichung nicht rasch genug vor sich gegangen wäre. Uebrigens habe ich noch durch eigene Versuche gefunden, dass es auf die Schnelligkeit der Ausgleichung in der That innerhalb gewisser Grenzen nicht ankommt, sodass die von mir am meisten gefürchtete Fehlerquelle wegfällt. Andererseits zeigt die Einseitigkeit der Differenzen zwischen Regnault's und meinen Zahlen, dass irgendwo ein constanter Beobachtungsfehler vorliegen muss, auf dessen wahrscheinliche Ursache wir noch zurückkommen werden. Man bemerke hier nur, in wie hohem Maasse bei diesen niederen Temperaturen der Sättigungsgrad  $\lambda$  von kleinen Unterschieden in den Dampfspannungsbeobachtungen beeinflusst wird. Die ganze Aenderung desselben innerhalb der beobachteten Grenzen beträgt noch nicht eine Einheit der zweiten Stelle. Will man also seine Aenderung mit der Temperatur messen (dies ist ja die Grösse, welche für die Verdünnungswärmen hauptsächlich in Betracht kommt), so muss man die dritte Stelle mit Sicherheit feststellen können. Dazu müssen bei directen Spannungsmessungen die

hundertel Quecksilbermillimeter richtig bestimmt sein, was bekanntlich kaum möglich ist und auch bei den Regnault'schen Beobachtungen nicht erreicht ist. Die Nebelmethode aber braucht nur die ganzen Wassermillimeter genau anzugeben. Letzteres ist zwar durch directe Beobachtung wohl auch schwer zu erreichen. Ich halte es aber bei einiger Vervollkommenung der Messinstrumente und Anwendung der graphischen oder einer anderen Interpolationsmethode für sehr leicht möglich, das  $D$  so genau zu interpoliren, dass die Fehler nicht grösser als eine Einheit sind. Jedoch schon in den nicht interpolirten Tabellen schliesst sich der Quotient der Theorie besser an, als der Regnault'sche. Letzterer nimmt theils zu, theils ab, während die Theorie ein Steigen verlangt, wie es meine Werthe im Ganzen zeigen.

Da mein Manometer nur einen Meter lang war, konnte ich stärkere Lösungen nicht untersuchen und gebe daher nur noch einige Werthe für eine von Regnault nicht untersuchte, sehr verdünnte Lösung  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 50\text{H}_2\text{O}$ , welche ich für anderweitige Zwecke untersuchte. Sie ist interessant, weil hier zufällig das  $D$  fast von der Temperatur unabhängig ist. Daher genügten einige wenige Beobachtungen. Diese Fälle sind die günstigsten, weil bei ihnen Fehler in der Temperaturbestimmung von verschwindendem Einfluss sind.



$\theta$	$D$	$n$	$H$	$\lambda$
0,0°	124	4,3425	4,5687	0,9505
20,0	126	16,547	17,963	0,9530
28,1	129	26,920	28,229	0,9536
35,1	130	40,125	42,016	0,9550
47,0	133	75,582	79,011	0,9566

Ausser diesen Schwefelsäurelösungen habe ich dann noch drei Lösungen eines festen Salzes, des Kochsalzes untersucht. Dasselbe habe ich gewählt, weil seine Dampfspannungen von Wüllner und Tamann untersucht, und von ersterem empirische Regeln für dieselben gegeben sind. Ferner existiren auch in thermochemischer Hinsicht wohl die meisten guten Beobachtungen über dasselbe. Ich

habe die Concentrationen von Tamann gewählt, um direct vergleichen zu können. Dabei hat sich aber gezeigt, dass die Concentration nicht ganz constant zu erhalten war, da durch die Art der Versuche selbst stets etwas Dampf verloren geht. Leider war diese Fehlerquelle von mir bei den  $H_2SO_4$ -Lösungen noch nicht bemerkt worden; da diese jedoch nur unter  $35^\circ$  untersucht wurden, werden die Abweichungen sehr gering sein. Ich habe also vor dem Versuche abgewogen pro 100 g Wasser folgende Mengen NaCl:

14,78, 21,95, 35,57 g

und bestimmte nach den Versuchen durch Abdampfen die Concentrationen zu:

15,38 22,05 35,87.

Bei der zweiten und ditten Lösung habe ich bei der Berechnung eingesetzt die arithmetischen Mittel:

22,0 und 35,77.

Aber bei der Untersuchung der ersten Lösung zerbrach mir der Apparat, und es vergingen mehrere Wochen, bis ich die Versuchsreihe fortsetzte. Inzwischen hatte die Lösung in einer blos verkorkten Flasche gestanden, die Concentration war daher in dem angegebenen hohen Maasse geändert. Ich erhielt dementsprechend eine der ersten nahezu parallele Depressionscurve, deren Ordinaten sich in der That zu den früheren sehr nahe verhielten, wie 14,78 : 15,38. Ich habe daher die zweite Curve auf die erste reducirt, indem ich die Depressionen proportional dem Procentgehalt änderte. Es ist die Grösse der Depressionen überhaupt ein sehr empfindliches Mittel für die Concentrationen: es ist mir mehrere mal passirt, dass mir hierdurch kleine Irrthümer in den Wägungen angezeigt wurden. Die Tabellen sind ähnlich eingerichtet, wie die vorigen, nur steht statt des Sättigungsgrads  $\lambda = \pi/H$  jetzt diejenige Grösse, welche Tamann die relative Spannkrafterniedrigung nennt:

$$\mu = \frac{(H - \pi) \cdot 1000}{H \cdot s} = \frac{(1 - \lambda) 1000}{s},$$

wo  $s$  die Salzmenge auf 100 Wasser ist. Tamann hat dieselbe von  $49^\circ$  an berechnet, denn hier beginnen erst seine Beobachtungen. Da seine und meine Temperaturen nicht

genau übereinstimmen, so habe ich für das zu vergleichende  $\mu$  von Tamann immer aus seinen drei nächsten Beobachtungen das Mittel genommen. Dadurch ist es auch etwas freier von seinen Beobachtungsfehlern geworden.

## 14,78 NaCl.

$T$	$D$	$\pi$	$H$	$\mu$	Tamann
<sup>*</sup> 20,4°	232*	16,270	17,797	5,805	—
<sup>*</sup> 24,0	240*	20,214	22,152	5,919	—
<sup>*</sup> 30,5	248*	29,579	32,426	5,941	—
35,5	256*	39,154	42,957	5,990	—
<sup>*</sup> 39,7	266	49,126	53,991	6,097	—
44,3	270	62,597	68,822	6,12	—
53,1	295	97,064	107,176	6,384	6,12
69,4	342	204,44	227,30	6,804	6,00
78,3	380	294,17	329,75	7,300	5,95

\* von 15,38 auf 14,78° reducirt.

## 22,05 NaCl.

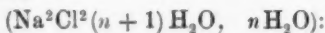
0°	329	3,9913	4,5687	5,745	—
10,4°	352	8,1216	9,3836	6,125	—
21,6	376	16,536	19,157	6,219	—
30,1	396	27,302	31,691	6,295	—
39,8	418	46,699	54,281	6,340	—
49,6	442	77,416	90,159	6,425	6,46
64,2	485	154,49	180,482	6,546	6,42
75,8	525	254,77	289,587	6,822	6,28

## 35,77 NaCl.

0°	629	3,4719	4,5687	6,712	—
13,2°	668	8,5960	11,283	6,658	—
16,4	692	10,488	13,858	6,806	—
29,0	737	22,504	29,022	6,808	—
41,5	803	44,603	59,425	6,973	—
49,6	842	67,527	90,159	7,018	6,92
59,1	893	106,54	142,76	7,093	6,79
63,9	911	133,17	178,05	7,046	6,71

Man sieht nun auf den ersten Blick, dass zwar meine Werthe von  $\mu$  sich nach unten hin anschliessen an die von Tamann, dass sie aber in den von letzterem beobachteten Temperaturen weit grösser sind, und dass der Unterschied mit der Temperatur erheblich zunimmt. Ja, meine Werthe wachsen stetig, während Tamann's abnehmen, wie man aus seinen vollständigen Tabellen noch genauer erkennt. Es ist nun sehr möglich, wenn auch noch nicht streng zu beweisen,

dass beides richtig ist. Bekanntlich hat  $\text{NaCl}$  bei gewöhnlicher Temperatur eine negative Verdünnungswärme, wonach der Quotient  $\lambda$  abnehmen,  $\mu$  also steigen müsste, was es nach meinen Tabellen auch thut. Nun macht aber Thomsen für die Aenderung der Verdünnungswärmen mit der Temperatur folgende Angaben:



$n$	Wärmetönung
100	$-495 c + 12,5 t$
200	$-331 c + 12,0 t$

Hiernach wechselt die Wärmeentwicklung, welche beim Mischen von 100 (resp. 200) Wasser zu den Lösungen  $2\text{NaCl} + 101\text{H}_2\text{O}$  (resp.  $2\text{NaCl} + 201\text{H}_2\text{O}$ ) entsteht, ihr Zeichen bei einer Temperatur von  $40^\circ$  (resp.  $28^\circ$ ). Es sind dies allerdings viel verdünntere Lösungen, als die hier vorliegenden. Es ist aber anzunehmen, dass das thermische Verhalten sich auch bei den concentrirteren ähnlich verhält. Es müsste daher irgendwo ein Maximum des  $\mu$  zu finden sein, welches aber durch die Fehlerhaftigkeit meiner Beobachtungen in Temperaturen über  $30^\circ$  verdeckt wird.

Ich hatte nun gehofft, dass Hrn. Wüllner's Beobachtungen, die bei  $20^\circ$  beginnen, eine bessere Uebereinstimmung ergeben würden. Doch hat er dieselben bekanntlich in folgendes Gesetz zusammengefasst:

$$\Pi - \pi = 0,006 \Pi.$$

Es soll also die relative Spannkrafterniedrigung sowohl von der Concentration, als von der Temperatur unabhängig sein. Beides ist mit Tamann's und meinen Beobachtungen unvereinbar und kann wohl nur als eine ungefähre Annäherung Geltung haben. Ich habe daher aus einigen, dem Zufall nach herausgegriffenen directen Wüllner'schen Beobachtungen über seine 15procent. Lösung die relativen Spannkrafts-erniedrigungen neu berechnet. Dieselben müsste nahe identisch sein mit Tamann's und meinen Werthen für 14,78 Proc. Es zeigt sich aber, wie man aus folgender Vergleichstabelle ersieht, dass Wüllner's  $\mu$  noch schneller und stärker

abnimmt, als Tamann's, und dass die Differenz zwischen seinen und meinen Zahlen zuerst positiv, dann negativ ist.

Wüllner		Tamann		Nebelmethode	
19,9°	8,75	—	—	20,4°	5,805
24,2	8,80	—	—	24,0	5,919
29,9	7,39	—	—	30,5	5,941
35,0	7,67	—	—	35,9	5,990
40,9	6,66	—	—	39,7	6,097
45,7	7,93	—	—	44,3	6,12
49,8	6,57	49,2°	6,05	—	—
53,8	5,76	52,3	6,48	53,1	6,384
60,9	5,98	61,7	5,99	—	—
68,7	5,55	68,5	6,13	—	—
—	—	69,4	6,60	—	—
72,2	5,57	71,1	5,82	—	—
—	—	77,7	5,98	78,2	7,30
92,0	5,09	93,4	5,81	—	—
100,5	5,41	100,4	5,90	—	—

Hr. Wüllner hat aber aus seinen Beobachtungen geschlossen, dass  $\mu$  constant sei, und meint selbst, die zu grossen Werthe der tiefen Temperaturen seien Fehler, die vielleicht durch absorbirte Luft hervorgebracht seien.

Ich möchte daher aus der schlechten Uebereinstimmung der drei Beobachtungsreihen keinen Schluss gegen die Anwendbarkeit meiner Methode in den tieferen Temperaturen ziehen; zumal die sich ergebenden Differenzen, einerseits mit Regnault, andererseits mit Wüllner, entgegengesetztes Vorzeichen haben, und ausserdem die negativen Verdünnungswärmen für meine und gegen die Wüllner'schen Zahlen sprechen.

Dagegen ist nicht zu bezweifeln, dass bei den grossen Abweichungen in höheren Temperaturen der Fehler in den mangelhaften Voraussetzungen meiner Methode beruht, weshalb wir jetzt daran gehen wollen, dieselben einer nochmaligen Revision zu unterziehen.

Wir haben also erstens angenommen, das Luft-Wassergemenge folge der Formel:

$$pv = R\theta,$$

also dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz. — Denn nur mit Hülfe dieser Beziehung ist die Formel:

abgeleitet worden.

$$\text{Zweitens sollte: } k = \frac{c_p - c_v}{c_p}$$

für das Gemenge denselben Werth wie für trockene Luft besitzen.

Drittens durfte die Gegenwart von Luft keinen Einfluss haben auf die Spannkraft des Wasserdampfes.

Was zunächst das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz anbetrifft, so zeigt eine kurze Ueberlegung, dass wir vorläufig ohne dasselbe nicht auskommen können. Denn selbst wenn wir eine genauere Beziehung zwischen  $p$ ,  $v$  und  $\theta$  z. B. die van der Waals'sche oder Clausius'sche adoptiren wollten, so hätte das wenig praktischen Werth, da ja sämtliche Daten über die Zahl  $k$  eben mit Hülfe des Mariotte'schen Gesetzes gewonnen sind. Sowohl die theoretische Berechnung des  $c_v$  aus dem  $c_p$ , wie sie Clausius ausgeführt hat, als die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von  $\gamma = c_p/c_v$  (auch die durch Schallgeschwindigkeit) beruhen eben auf der Poisson'schen Formel für die adiabatische Curve. Es wäre also widersinnig, diese Werthe in eine andere Formel einzusetzen. Wegen dieser Sachlage ist man aber auch berechtigt, die Fehler, die wir durch die Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes machen, als sehr klein anzusehen, weil eben das  $k$  dem ungenauen Gesetze gleichsam adaptirt ist, und der Fehler sich deshalb grösstentheils aufheben wird.

Dagegen lässt sich, wie schon die Tabellen ergeben, unsere zweite Voraussetzung in höheren Temperaturen nicht aufrecht erhalten. Wir wollen daher ermitteln, wie man das  $k$  des Gemenges aus den entsprechenden Grössen der einzelnen Gase ermitteln kann.

Es werde jetzt nach Clausius  $c_v$  mit  $c$ ,  $c_p$  mit  $c'$  bezeichnet. Der Index (1) beziehe sich auf das erste Gas (Luft), der Index (2) auf das zweite (Wasserdampf) und (1,2) auf das Gemenge. Schliesslich seien  $m_1$  und  $m_2$  die Mengen der beiden Gase in dem Volumen  $v$ .

Dann ist die Wärmemenge, welche dem ersten Gas zugeführt wird, nach dem ersten Hauptsatz:

$$dQ_1 = m_1 c d\vartheta + A p_1 dv,$$

wo  $A$  das reciproke mechanische Wärmeäquivalent ist.

Da nun:

$$p_1 v = R_1 \vartheta m_1$$

und

$$AR_1 = c_1' - c_1,$$

so ist auch:

$$dQ_1 = m_1 (c_1 + AR_1) d\vartheta - R_1 \frac{\vartheta m_1}{p_1} dp_1,$$

oder:

$$\frac{dQ_1}{\vartheta} = m_1 c_1' \frac{d\vartheta}{\vartheta} - m_1 (c_1' - c_1) \frac{dp_1}{p_1}.$$

Analog gilt für das zweite Gas:

$$\frac{dQ_2}{\vartheta} = m_2 c_2' \frac{d\vartheta}{\vartheta} - m_2 (c_2' - c_2) \frac{dp_2}{p_2}.$$

Die Summe der linken Seiten ist gleich 0, weil die Ausdehnung adiabatisch geschieht, also:

$$(m_1 c_1' - m_2 c_2') \frac{d\vartheta}{\vartheta} = m_1 (c_1' - c_1) \frac{dp_1}{p_1} - m_2 (c_2' - c_2) \frac{dp_2}{p_2}.$$

Nun ist aber:

$$\frac{dp_1}{p_1} = \frac{dp_2}{p_2},$$

also können wir auch schreiben, wenn  $P = p_1 + p_2$ :

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{m_1 (c_1' - c_1) + m_2 (c_2' - c_2)}{m_1 c_1' + m_2 c_2'} \frac{dP}{P}$$

oder integriert:

$$\log \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = \frac{m_1 (c_1' - c_1) + m_2 (c_2' - c_2)}{m_1 c_1' + m_2 c_2'} \log \frac{P_1}{P_2},$$

oder es ist das gesuchte:

$$k_{12} = \frac{m_1 k_1 c_1' + m_2 k_2 c_2'}{m_1 c_1' + m_2 c_2'}.$$

Hiernach muss man, um  $k_{12}$  zu finden, entweder  $c$  und  $c_1'$  oder  $c'$  und  $\gamma$  für beide Gase kennen. Nun ist  $\gamma$  leider für Wasserdampf noch nicht experimentell bestimmt. Es liegt also nur das  $c_2$  vor, wie es Clausius aus dem Reg-

Regnault'schen  $c_2'$  mit Hülfe gewisser vereinfachender Annahmen berechnet hat. Deshalb habe ich es vorläufig noch unterlassen, die unbequeme Berechnung des  $k_{12}$  für jede einzelne der Tabellenbeobachtungen auszuführen. Auch könnte man dieselbe im allgemeinen nur durch Näherung ausführen, weil ja das Mengenverhältniss  $m_1/m_2$  bei den Lösungen erst noch zu bestimmen ist. Um jedoch eine Anschauung von der Grösse der hierdurch eintretenden Correction zu erhalten, habe ich für einige Temperaturen  $k_{12}$  mittelst Clausius'scher Zahlen für gesättigte Luft berechnet. Es ist zu bemerken, dass für ungesättigte Dämpfe die Abweichung offenbar kleiner wird.

Während also für trockene Luft ist:

$$k = 0,2884,$$

wird es für gesättigte von:

$$10^\circ = 0,2876, \quad 30^\circ = 0,2848, \quad 50^\circ = 0,2796, \quad 70^\circ = 0,2675.$$

Man sieht also, dass unter  $30^\circ$  die Differenz noch nicht 1 Proc. erreicht, also auch die Spannkrafterniedrigung sich mit analoger Genauigkeit berechnet. Dagegen bei  $70^\circ$  beträgt der Fehler schon über 7 Proc., ist also von derselben Grössenordnung, wie die Unterschiede zwischen Wüllner's und Tammann's Zahlen einerseits und den meinen andererseits. Ich möchte diese Unterschiede daher hauptsächlich auf jenen Fehler in der  $k$ -Bestimmung zurückführen. Es würde daraus folgen, dass die Grösse  $\mu$  bei mir zu schnell, die Grösse  $\lambda$  (siehe die  $H_2SO_4$ -Tabellen) zu langsam steigt, dass sich also negative Verdünnungswärmen vorläufig noch zu gross, positive zu klein ergeben würden, was ich auch durch Rechnung bestätigen konnte.

Was nun endlich den Einfluss der Luft anbetrifft, so ist es eine bekannte von Regnault constatirte Thatsache, dass die Spannkraft der Dämpfe in luftgefüllten Räumen geringer ist als im Vacuum. Dieses Resultat ist auch theoretisch zu erwarten, da Flüssigkeiten, welche mit Luft in Berührung stehen, stets Luft absorbiren, und ihrerseits die gelöste Luft wie alle gelösten Körper den Druck des Flüssigkeitsdampfes herabsetzen muss. Unserer Berechnung der

Dampfspannungen von Lösungen haben wir aber Spannkraften zu Grunde gelegt, die im Vacuum gemessen sind, und haben angenommen, dass die resultirenden Zahlen ebenfalls für das Vacuum gelten sollten. Wie die Betrachtungen der Hauptformel (1) ergibt, ist diese Annahme nur dann berechtigt, wenn der Einfluss der Luft ein derartiger ist, dass er die Spannung über reinem Wasser einerseits und die über den Lösungen andererseits um gleiche Bruchtheile verringert. Ob dies der Fall ist, wissen wir nicht. Wahrscheinlich ist, dass die Lösungen weniger Luft absorbiren, also auch ihre Spannkraften denen im Vacuum näher kommen. Gross kann der so entstandene Fehler jedenfalls nicht sein, es handelt sich jedenfalls nur um eine Correction der Grösse  $\Delta$ , also um eine Correction zweiter Ordnung. Immerhin wäre es möglich, dass die berechneten Spannkraftserniedrigungen um ein wenig zu klein ausfallen.

Hiergegen sprechen aber die Differenzen zwischen Regnault's und meinen Zahlen. Dieselben liegen fast alle in der entgegengesetzten Richtung. Absolut genommen sind dieselben sehr klein, sie überschreiten selten 0,16 mm, doch betragen sie oft mehrere Procente der Spannkraftserniedrigung. Nach den letzten Ueberlegungen sind dieselben schwer zu erklären. Es mag vermessen erscheinen, den Fehler bei einem so ausgezeichneten Beobachter wie Regnault suchen zu wollen. Ich möchte indessen doch zu bedenken geben, dass Regnault seine Lösungen nicht auskochen durfte, um ihre Concentration nicht zu verändern. Dann aber mussten die Lösungen Spuren von Luft enthalten, und es wäre eine schwache Luftspannung mitgemessen worden. Ferner kann es immerhin sein, dass auch Schwefelsäuredämpfe sich bei den Messungen bemerkbar gemacht haben. Es wäre also denkbar, dass alle Regnault'schen Zahlen etwas zu hoch sind. Auch die in der Einleitung erwähnten thermochemischen Berechnungen machen es mir aus ganz anderen Gründen sehr wahrscheinlich, dass wenigstens für die Spannungen der concentrirtesten Lösungen von Regnault zu hohe Zahlen angegeben sind. In der That müssten hier die erwähnten Fehlerquellen am meisten Einfluss haben.

Als Schlussergebniss unserer Betrachtungen und Versuche über die Nebelbildung können wir daher folgendes feststellen:

Das Entstehen von Nebeln in feuchter Luft fällt nicht genau mit dem Eintritt der normalen Sättigung zusammen, sondern mit einer etwas grösseren. Es rührt dies zum Theil daher, dass über convexen Nebelkugeln grössere Dampfspannung herrscht, als über ebenen Flächen.

Dennoch ist wenigstens mittelbar nach Anbringung einer Correction die Nebelbildung ein empfindliches und genaues Kriterium der Sättigung, wenn man Sorge trägt, dass:

erstens die Luft eine annähernd normale Menge von festen Staubtheilchen enthält; hierzu genügt, dass sie nicht filtrirt und von Zeit zu Zeit erneuert werde.

zweitens die Luft frei ist von irgend welchen Körpern, welche chemische Kräfte auf den Wasserdampf ausüben; als solche sind hauptsächlich feste Salze und Dämpfe von Säuren zu fürchten.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so liefert die adiabatische Abkühlung ein bequemes Mittel, den Sättigungsgrad der Luft, z. B. also den Dampfdruck von Lösungen zu berechnen.

Diese Berechnung liefert bei niederen Temperaturen, also etwa unter  $30^{\circ}\text{C}$ ., Werthe der Spannkrafterniedrigungen, welche von Beobachtungsfehlern freier sind, als die directen Messungen mittelst Quecksilberhöhen.

Um aber bei höheren Temperaturen eine ähnliche Genauigkeit erwarten zu dürfen, müsste das Verhältniss der specifischen Wärmen des Wasserdampfes genauer bestimmt sein, als es bisher geschehen ist.

Berlin, im October 1885.

### III. Untersuchungen über Capillarität; von B. Weinstein.

(Habilitationsschrift.)

Die Theorie der Capillarität kann selbst für unser jetziges Wissen weder physikalisch noch analytisch als abgeschlossen betrachtet werden. Zwar ist man darüber klar, welche Annahmen über die Grösse, Vertheilung und Kraftwirkung der kleinsten Theilchen der Körper genügen, die hervorragendsten Erscheinungen der Capillarität zu erklären, aber einerseits reichen diese Annahmen nicht für alle Verhältnisse aus, man ist namentlich nicht im Stande, aus ihnen die mit wachsender Temperatur thatsächlich eintretenden Veränderungen abzuleiten, andererseits haben die bisherigen Bearbeitungen der Capillaritätstheorie zu anscheinend nicht identischen Resultaten geführt. In dem nachfolgenden ersten Aufsatz gehe ich erst auf den letzteren Punkt ein, die weiteren Arbeiten werden neue experimentelle Ergebnisse enthalten, und den Schluss soll eine Erweiterung der Gauss'schen Capillaritätstheorie bilden.

#### I. Ueber die analytische Darstellung der Constanten der Capillaritätstheorie auf Grund der Young-Laplace'schen Hypothesen.

1. Die Constanten, die in Formeln, welche eine gewisse Erscheinung an einer Substanz beschreiben, vertreten sind, messen gewisse, der betreffenden Substanz zugehörige Eigenschaften, und wenn man für diese Eigenschaften eine mechanische Erklärung aus der inneren Constitution der Substanz ableitet, erhält man für diese Constanten analytische Darstellungen, welche die gemachten Annahmen gleichsam wieder spiegeln. Gehen verschiedene Entwicklungen von denselben Grundannahmen aus, so müssen nicht bloß die Endformeln, die sie für eine bestimmte Erscheinung ergeben, analytisch identisch sein, es müssen auch die in diesen Endformeln vertretenen Constanten in ganz gleicher Weise bestimmt sein. Das ist nun in der Capillaritätstheorie, wo es

sich um zwei solche, von Laplace mit  $K$  und  $H$  bezeichnete Constanten handelt, nicht der Fall. Poisson<sup>1)</sup> erhält selbst da, wo er genau den Annahmen von Laplace und auch seinem Ideengange folgt, für  $K$  und  $H$  andere Ausdrücke, als dieser. Die von Gauss<sup>2)</sup> eingeführten Constanten stimmen weder mit den Laplace'schen noch mit den Poisson'schen überein. Ferner gelangt Stahl<sup>3)</sup> von derselben Grundgleichung, von der Gauss ausgegangen ist, doch zu Ausdrücken für jene Constanten, die, selbst wenn man die von ihm eingeführten Verallgemeinerungen fallen lässt, mit den von Gauss gegebenen nicht übereinstimmen.

Stahl's Resultate müssen übergangen werden, weil die zu ihnen führenden analytischen Entwicklungen nicht genügend bekannt gegeben sind. Von Young, dem eigentlichen Begründer der Capillaritätstheorie, existiren Festsetzungen über jene Constanten nicht. Es bleiben für eine eingehende Betrachtung nur die Untersuchungen von Laplace, Poisson und Gauss, da alle anderen späteren Entwicklungen nur Bearbeitungen der grundlegenden Theorien dieser Forscher darstellen. Von Poisson sollen auch nicht die von ihm nach seinen Ansichten über das Zustandekommen der Capillaritätserscheinungen aufgestellten Ausdrücke für die Constanten benutzt werden, sondern nur die, welche er im Sinne der Laplace'schen Theorie abgeleitet hat, weil diese allein mit denen von Laplace und Gauss vergleichbar sind.

Ich will im Folgenden zunächst zeigen, dass Poisson's Ausdrücke analytisch nicht exact sind, wenn sie auch bei den üblichen Annahmen über die Molecularkräfte numerisch sich von denen Laplace's nur unwesentlich unterscheiden mögen, und zweitens, dass die in Gauss' Theorie vertretenen Constanten nicht, wie das neuerdings mehrfach geschehen ist, mit dem Laplace'schen identificirt werden dürfen. Dabei wird sich ergeben, dass, wenn man die Young-Laplace'schen Hypothesen über die Entstehungsweise der Capillaritätserscheinung zu Grunde legt, vom physikalischen

1) Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire. p. 9—17.

2) Gauss' Werke. Ausgabe von 1867. 5. p. 31—77.

3) Stahl, Pogg. Ann. 139. p. 239 ff. 1870.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXVII.

Standpunkt die Gauss'schen Constanten als die massgebenden bezeichnet werden müssen. An sich steht uns ja Gauss' geniale Theorie der Capillaritätserscheinungen, weil sie auf dem Energieprincip beruht, näher, als irgend eine andere, und jetzt, wo durch die schönen Arbeiten von van der Waals, dem aber Gauss' Untersuchungen fremd geblieben zu sein scheinen, diese Theorie auch für die Ableitung der Zustandsgleichungen der Körper massgebend wird, ist es gut, darauf hinzuweisen, dass der grosse Mathematiker hier wie in so vielen anderen Gebieten der Physik den richtigen Weg schon angegeben hat, den man jetzt erst nach vielen Jahrzehnten zu wandeln beginnt.

2. Es sei  $M$  ein an der Oberfläche einer Flüssigkeit gelegener Punkt,  $\omega$  ein Element dieser Oberfläche, welches diesen Punkt umgibt, zieht man durch alle Punkte des Umfanges von  $\omega$  Parallelen zu der durch  $M$  gehenden Normale der Oberfläche, so bekommt man einen sehr dünnen Flüssigkeitsfaden, der in  $M$  senkrecht gegen die Oberfläche stösst. Denken wir uns den Faden hinlänglich weit von allen seit-

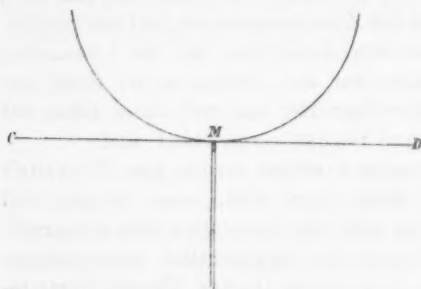


Fig. 1.

lichen Begrenzungen, wozu nur gehört, dass er nirgend in die Wirkungssphäre der an einer solchen Begrenzung liegenden Moleküle tritt, so wird der Faden seitlich keine resultierende Anziehung oder Abstossung erfahren, er erleidet nur in Richtung seiner Länge eine gewisse Einwirkung, und zwar zieht ihn alle Flüssigkeit, die sich oberhalb einer durch  $M$  gelegten Tangentialebene  $CD$  befindet, nach oben. Die Flüssigkeit unterhalb der Tangentialebene können wir durch eine der Tangentialebene parallel laufende Ebene begrenzt denken, sie wirkt dann auf den in ihr liegenden

lichen Begrenzungen, wozu nur gehört, dass er nirgend in die Wirkungssphäre der an einer solchen Begrenzung liegenden Moleküle tritt, so wird der Faden seitlich keine resultierende Anziehung oder Abstossung erfahren, er

Theil  
Die  
Flüss  
hinzu  
ferner  
ten §.  
F  
Absta  
von d  
den l  
unter  
Bezei  
durch  
lich  
Stelle  
geseh  
Druck

An s  
stren  
sigke  
müsse  
schaf  
nung  
nung  
Belan  
tunge  
lecul  
also  
änder  
treff  
sikal  
Hypo  
einzu  
ist v  
der

Theil des Fadens im ganzen weder ziehend, noch stossend. Die zwischen der Tangentialebene und der Oberfläche der Flüssigkeit befindliche (bei convexer Gestalt der Oberfläche hinzuzudenkende) Flüssigkeit werde als Meniscus bezeichnet, ferner sei die Tangentialebene Ebene rechtwinkliger Coordinaten  $\xi, \eta$ , die in der Flüssigkeit verlaufende Normale Axe der  $\zeta$ .

Ein Stück des Fadens, welches von  $M$  ausgeht und im Abstände  $\zeta = 2l$  von der Tangentialebene aufhört, wird also von dem Meniscus nach oben, von der Flüssigkeit zwischen den beiden Ebenen  $\zeta = 0$  und  $\zeta = 2l$  gar nicht, von der unterhalb der Ebene  $\zeta = 2l$  befindlichen nach unten gezogen. Bezeichnen wir die Kraft, mit der das letztere geschieht, durch  $K$ , die Kraft des Meniscus mit  $H(1/\alpha)$ , wo bekanntlich  $1/\alpha$  die mittlere Krümmung der Oberfläche an der Stelle, wo sie vom Faden getroffen wird, angibt, so ist, abgesehen von der Schwerkraft und einem etwaigen äusseren Druck, die ganze, den Faden angreifende Kraft:

$$N = K - H \frac{1}{\alpha}.$$

An sich sind die Grössen  $K$  und  $H$  keine Constanten, denn streng genommen wird sowohl die Masse der ziehenden Flüssigkeit, wie die des gezogenen Fadens in Betracht kommen müssen, aber wenn man den Molecularkräften die Eigenschaft zuschreibt, dass sie schon in ganz geringen Entfernungen jede merkliche Intensität verlieren, ist die Ausdehnung der ziehenden Massen und des gezogenen Fadens ohne Belang, nur darf dieselbe nach den entscheidenden Richtungen nicht unter den Betrag der Wirkungsweite der Molecularkräfte sinken. Unter diesen Voraussetzungen sind also die Grössen  $K$  und  $H$  in der That Constanten, sie ändern ihre Beträge nur, wenn der innere Zustand der betreffenden Flüssigkeit geändert wird. Indessen ist es physikalisch besser, für die einzelnen Massen bestimmte, an die Hypothesen über die Molecularkräfte gebundene Grenzen einzuführen, und das soll später geschehen.

3. Die Constante  $K$ , mit der wir uns zuerst beschäftigen, ist von Laplace nicht für sich allein bestimmt, sondern mit der Grösse  $H$  zugleich dadurch gewonnen worden, dass

Laplace die Anziehung der Flüssigkeit berechnete, die man zu dem Meniscus noch hinzufügen müsse, wenn man die ganze Masse unbegrenzt machen wollte. Es ist aber leicht, sie aus ihrer Definition in dem Laplace'schen Sinne abzuleiten.

Sei  $OO$  die ebene Begrenzung,  $S$  eine von zwei zu  $OO$  parallelen Ebenen eingeschlossene Schicht einer seitlich und nach unten beliebig ausgedehnten Flüssigkeitsmasse,  $MA$  ein

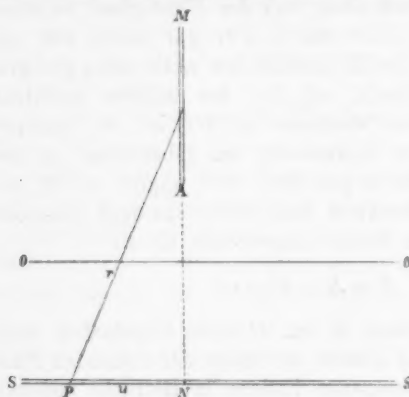


Fig. 3.

Länge eines von der sehr dünnen Schicht  $S$  um  $x$  abstehenden Elements desselben,  $r$  die Entfernung des Elements von einer Stelle  $P$  der Schicht,  $N$  den Ort, wo die Axe des Fadens die Schicht  $S$  trifft.

Alle Punkte, die auf demselben Ringe um  $N$  herumliegen, ziehen  $d\zeta$  gleich stark an, ist also  $dx$  die Dicke der Schicht  $S$ ,  $u$  der Radius  $NP$  eines Ringes um  $N$ ,  $f(r)$  die Kraftwirkung zweier um  $r$  voneinander abstehender Moleküle, die beide die Masseneinheit haben,  $\rho$  die als überall gleich angesehene Dichte der Flüssigkeit und des Fadens, so ist die Anziehung der Schicht  $SS$  genommen in Richtung des Fadens:

$$\chi'' = 2\pi\omega\rho^2 dx d\zeta \int du \frac{ux}{r} f(r).$$

gegen  $OO$  senkrecht gerichteter Flüssigkeitsfaden, dessen oberes Ende  $M$  von  $OO$  um  $a$  absteht, während sein unteres Ende  $A$  von  $OO$  um  $b$  entfernt ist.  $\omega$  bezeichne den gegen den Querschnitt einer Wirkungskugel als sehr klein anzunehmenden Querschnitt des Fadens,  $d\zeta$  die

u, x

also

Die v

wähle

Gröss

setzen

wo a

deute

also

Die v

elem

die o

gross

und

ganze

Um

mach

Es m

Wert

ist, e

kung

ziehe

wenn

$u$ ,  $x$  und  $r$  sind durch die Gleichung verbunden:

$$r^2 = u^2 + x^2,$$

also wird  $u du = r dr$  und:

$$\chi'' = 2\pi\omega\rho^2 x dx d\zeta \int f(r) dr.$$

Die untere Grenze von  $r$  ist  $x$ , die obere dürfen wir beliebig wählen, nur darf sie nicht so klein sein, dass sie unter die Grösse des Wirkungsradius sinkt, nennen wir sie  $h$  und setzen:

$$\int_x^h f(r) dr = q(x),$$

wo also  $q(x)$  die Potentialfunction der Molecularkräfte bedeutet, so wird:

$$\chi'' = 2\pi\omega\rho^2 x dx d\zeta q(x),$$

also die Attraction der ganzen Flüssigkeitsmasse:

$$\chi' = 2\pi\omega\rho^2 d\zeta \int_x^{h'} x q(x) dx.$$

Die untere Grenze  $\zeta$  bezeichnet den Abstand des Fadenelements  $d\zeta$  von der Oberfläche  $OO$  der anziehenden Masse, die obere  $h'$  ist wieder beliebig, nur muss sie mindestens so gross sein, wie ein Wirkungsradius. Ich setze:

$$\int_{\zeta}^{h'} x q(x) dx = \chi(\zeta)$$

und bekomme für die Anziehung der ganzen Masse auf den ganzen Faden:

$$\chi = 2\pi\omega\rho^2 \int_b^a \chi(\zeta) d\zeta.$$

Um zur Grösse  $K$  zu gelangen, haben wir hierin  $b = 0$  zu machen; so bekommen wir:

$$K = 2\pi\rho^2\omega \int_0^a \chi(\zeta) d\zeta = 2\pi\rho^2\omega \int_0^a d\zeta \int_{\zeta}^{h'} x dx \int_x^h f(r) dr.$$

Es muss nun besonders hervorgehoben werden, dass dieser Werth ohne irgend welche Vernachlässigungen gewonnen ist, er gilt, welches auch das Gesetz  $f(r)$  der Molecularwirkungen sein mag, wie gross oder wie klein auch die anziehende und die angezogene Masse gewählt wird. Nur wenn man  $K$  als Constante betrachten, sie von den Dimen-

sionen der anziehenden Schicht und des angezogenen Fadens unabhängig machen will, hat man die übliche Hypothese einzuführen, derzufolge die Wirkungsweite der Moleküle selbst gegen für uns nur eben merkliche Beträge gering ist. Alsdann hat man die Grenzen  $a, h', h$  nach unten hin kleiner, als die Wirkungsweite zu wählen, nach oben hin darf man sie beliebig gross ansetzen, und darum macht sie Laplace gleich  $\infty$ . Wir wollen den Laplace'schen Ausdruck durch  $K_L$  bezeichnen, also setzen:

$$K_L = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^\infty \chi(\xi) d\xi = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^\infty d\xi \int_\xi^\infty x dx \int_x^\infty f(r) dr.$$

Für genau dieselbe Constante findet Poisson:

$$K_P = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^\infty \frac{r^3}{3} f(r) dr,$$

und auch er hat in der Rechnung nirgends Vernachlässigungen eingeführt.

4. Er denkt sich eine Flüssigkeitsmasse, die an einer Seite durch eine stetig gekrümmte Fläche begrenzt ist, und betrachtet einen dünnen Flüssigkeitsfaden, der diese Fläche senkrecht trifft. Den Faden nimmt er unbeschränkt lang (indéfiniment prolongé), aber nicht, wie Laplace, ausserhalb der Flüssigkeit ins Unbegrenzte fortgesetzt, sondern innerhalb derselben, und die Kraftwirkung zerlegt er, wie Laplace, in eine solche des Meniscus und eine solche der Flüssigkeitsmasse. Diese Kraftwirkung auf den bezeichneten Faden soll nun im ganzen sein:

$$N = K - H \frac{1}{a}.$$

Aber wenn man den Flüssigkeitsfaden und die Flüssigkeit nach derselben Seite unbegrenzt denkt, wirkt nach Abtrennung des Meniscus die übrige Flüssigkeit auf den Faden als Ganzes überhaupt nicht, die Grösse  $K$  muss in dem Ausdruck für  $N$  in der Poisson'schen Definition fehlen. Hier steckt, wie ich glaube, der Hauptirrthum aller Poisson'schen Deductionen in Bezug auf die Laplace'sche Theorie, und er wird dadurch veranlasst, dass Poisson die Flüssig-

keitsstücke, für deren Verhältniss zu einander er Gleichgewichtsbedingungen aufstellen will, sich nach derselben Seite unbegrenzt denkt.

Hiernach ist  $K$  bei Poisson, wenigstens nach seiner Wortdefinition, die Kraft, durch die der Flüssigkeitsfaden von der ihn umgebenden Flüssigkeitsmasse nach innen gezogen wird, es ist die Kraft „relative à la portion du liquide terminée par le plan  $CMD$  (eine Ebene, welche in  $M$  den Meniscus abschneidet) et dont le cylindre fait partie.“ Bei der Berechnung dieser Grösse folgt Poisson freilich einer anderen Anschauung, da nimmt er Rücksicht darauf, dass diejenigen Theile der Flüssigkeit, die einen Theil des Fadens umringen, keine resultirende Kraft auf denselben ausüben.

Er zerlegt die Flüssigkeitsmasse, statt, wie Laplace es thut, in Schichten, in einzelne dem angezogenen Faden parallele Fäden. Ist  $u$  die Entfernung eines solchen Fadens von der Axe des gegebenen Fadens,  $r$  der Abstand zweier Elemente der bezüglichen Fäden, sind  $\zeta$  und  $\zeta'$  die Entfernungen der Elemente von der durch  $M$  gelegten Tangentialebene, so setzt Poisson:

$$K = 2\pi\omega\rho^2 \iiint f(r) \frac{\zeta' - \zeta}{r} u du d\zeta d\zeta',$$

wo  $r^2 = u^2 + (\zeta' - \zeta)^2$  ist.

Die Grenzen von  $u$  sind 0 und  $\infty$ , die von  $\zeta$  ebenfalls 0 und  $\infty$ , die von  $\zeta'$  hätte Poisson nach seiner Wortdefinition ebenfalls 0 und  $\infty$  nehmen müssen, statt dessen setzt er sie gleich  $2\zeta$  und  $\infty$ , denn von der Flüssigkeit, für die  $\zeta'$  kleiner ist als  $\zeta$ , wird das Element  $d\zeta$  ebenso stark nach oben gezogen, wie von der, für die  $\zeta'$  zwischen  $\zeta$  und  $2\zeta$  liegt, nach unten. So bekommt er:

$$K = 2\pi\rho^2\omega \int_0^\infty d\zeta \int_0^\infty u du \int_{2\zeta}^\infty f(r) \frac{\zeta' - \zeta}{r} d\zeta',$$

oder indem er  $\zeta' = 2\zeta + x$  setzt:

$$K = 2\pi\rho^2\omega \int_0^\infty d\zeta \int_0^\infty u du \int_0^\infty f(r) \frac{\zeta + x}{r} dx.$$

und diese Grösse ist allerdings dem Sinne nach mit der Laplace'schen Constante  $K$  identisch.

Zur weiteren Reduction setzt Poisson:

$$\zeta = uz, \quad x = uy; \quad d\zeta = u dz, \quad dx = u dy; \\ r^2 = u^2 (1 + (y + z)^2),$$

dann ersetzt er aber auch noch die Variablen  $u$  durch  $r$ , indem er:

$$du = \frac{dr}{\sqrt{1 + (y + z)^2}}$$

macht, und nimmt als die den Grenzen  $u = 0$ ,  $u = \infty$  entsprechenden Grenzen von  $r$  ebenfalls 0 und  $\infty$ , und hieraus erhält schon das Unberechtigte des Verfahrens, denn für  $u = 0$  ist  $r = \sqrt{u^2 + (\zeta + x)^2} = \zeta + x$  und braucht nicht 0 zu sein, da  $\zeta$  und  $x$  selbst variabel sind. Auch aus dem Poisson'schen Schlusserdruck für  $K$  ist zu ersehen, dass er nicht richtig sein kann. Nach den obigen Substitutionen erhält er:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{y+z}{\{1+(y+z)^2\}^{3/2}} r^3 f(r) dr dy dz.$$

Hier bedeutet  $r$  wie früher die Entfernung zweier Flüssigkeitselemente, die beide in ihrer Lage variiren können, und wenn man wie Poisson die Integration nach  $y$  und  $z$  ausführt, und danach:

$$K = \frac{4}{3}\pi\varrho^2\omega \int_0^\infty r^3 f(r) dr$$

setzt, wird an jener Bedeutung von  $r$  nichts geändert, und man hat ein einfaches Integral bezogen auf eine doppelt veränderliche Grösse.

Man muss von dem ursprünglichen Poisson'schen dreifachen Integral zu demselben Ausdruck für  $K$  gelangen, wie Laplace, denn der Umstand, dass Poisson die Flüssigkeit in Fäden, Laplace sie in Schichten zerlegt denkt, kann das Schlussresultat nicht beeinflussen. Gehen wir also auf die Gleichung:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f(r) \frac{\zeta+z}{r} u du d\zeta dx$$

zurück und integrieren erst nach  $u$ , so ist wegen  $r^2 = x^2 + (\zeta + x)^2$  zu setzen  $u du = r dr$ , also:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^\infty d\zeta \int_0^\infty dx (\zeta + x) \int_{\zeta+x}^\infty f(r) dr,$$

oder indem man bei der Integration nach  $x$  statt  $x$  als Variable  $\zeta + x$  ansieht:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^\infty d\zeta \int_\zeta^\infty x dx \int_x^\infty f(r) dr = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^\infty \chi(\zeta) d\zeta,$$

und das ist schon der Laplace'sche Ausdruck, man kann eben die dreifache Integration ohne Kenntniss der Function  $f(r)$  bezüglich ohne Einführung neuer sie nur verdeckender Functionen nicht in eine einfache verwandeln.

Wäre der Poisson'sche Ausdruck für  $K$  mit dem von Laplace identisch, so müsste sich dieser in ihn überführen lassen. Poisson glaubt nun in der That, dass das der Fall ist. Er integrirt den Laplace'schen Ausdruck partiell und bekommt:

$$K_L = 2\pi\varrho^2\omega \left( \chi(\zeta) \zeta \right)_0^\infty - 2\pi\varrho^2\omega \int_0^\infty \zeta \frac{\partial \chi(\zeta)}{\partial \zeta} d\zeta.$$

Hier ist im zweiten Gliede:

$$\frac{\partial \chi(\zeta)}{\partial \zeta} = -\zeta \varphi(\zeta),$$

$$\text{also: } K_L = 2\pi\varrho^2\omega \left( \chi(\zeta) \zeta \right)_0^\infty + 2\pi\varrho^2\omega \int_0^\infty \zeta^2 \varphi(\zeta) d\zeta.$$

Integrirt man wieder partiell, so resultirt:

$$K_L = 2\pi\varrho^2\omega \left( \chi(\zeta) \zeta \right)_0^\infty + 2\pi\varrho^2\omega \left( \frac{\zeta^3 \varphi(\zeta)}{3} \right)_0^\infty + \frac{2\pi\varrho^2\omega}{3} \int_0^\infty \zeta^3 f(\zeta) d\zeta.$$

Das letzte Glied ist genau der Poisson'sche Ausdruck für  $K$ . Poisson meint, die beiden ersten Glieder müssen fortfallen, dazu gehören aber die besonderen in Poisson's Rechnungen für  $K$  nirgend benutzten Hypothesen, dass sowohl  $\zeta \chi(\zeta)$  als  $\zeta^3 \varphi(\zeta)$  für  $\zeta = \infty$  und  $\zeta = 0$  verschwinden. Bisher hat man solche Hypothesen nur da eingeführt, wo man sie durchaus nicht entbehren konnte, und im allgemeinen

auch nur für die oberen Grenzen der Argumente. Es ist nicht abzusehen, welchen Nutzen so prekäre Hypothesen hier haben sollen, macht man sie aber, so fallen sie nicht dem Laplace'schen Ausdruck für  $K$ , wie Poisson zu glauben scheint, sondern seinem eigenen zur Last. Der Laplace'sche Ausdruck für  $K$  ist ganz exact und gilt ganz allgemein für irgend welche Kraftwirkungen, und es ist nicht zu billigen, wenn man ihn, wie dies neuerdings mehrfach geschehen, zu Gunsten des Poisson'schen zurücksetzt.

Es wäre jetzt noch der Poisson'sche Ausdruck für  $H$  mit dem Laplace'schen zu vergleichen, aber da Poisson bei der Reduction von  $H$  genau so integrirt wie bei der von  $K$ , so ist auch seine Gleichung für  $H$  nicht stichhaltig; in der That ist es nicht schwer zu zeigen, dass auch seine Methode zu dem Laplace'schen  $H$  führt.

Zunächst wird in der Laplace'schen Theorie und in allen ihr ähnlichen nicht  $H$  selbst, sondern  $H(1/\alpha)$  die Kraftwirkung des Meniscus auf den Faden berechnet.

5. Sei wieder  $M$  der Punkt, in welchem der Faden die Oberfläche des Meniscus trifft,  $CD$  die Tangentialebene in  $M$ ,  $\omega$  der Querschnitt,  $l$  die Länge des vom Meniscus

angezogenen Flüssigkeitsfadens.

Poisson zerlegt die Masse des Meniscus in einzelne, auf  $CD$  senkrecht stehende und in der Oberfläche endigende Elementarfäden. Bezeichnen wir mit  $\omega'$  den Querschnitt, mit  $u$  den Abstand eines solchen Fadens  $NP$

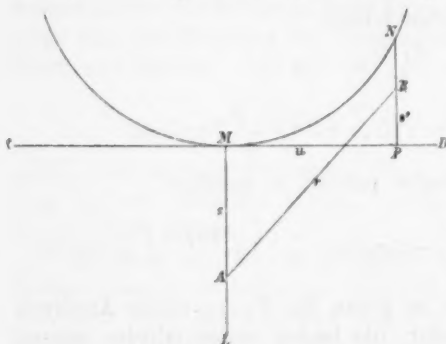


Fig. 3.

von dem Faden  $ML$ , mit  $PB = s'$  die Höhe eines Elementes dieses Fadens über der Ebene  $CD$ , mit  $BA = r$  den Abstand dieses Elementes von einem um  $MA = s$

unterhalb  $CD$  gelegenen Elemente des Fadens  $ML$ , so ist ist die in Richtung von  $ML$  fallende Componente der Attraction von  $B$  auf  $A$ :

$$\chi''' = \rho^2 \omega ds \omega' ds' f(r) \frac{s+s'}{r}.$$

Poisson ersetzt hier  $s' = PB$  durch  $PN$ , er nimmt also den ganzen Faden  $PN$  in  $N$  concentrirt an, wie wenn die ganze Masse des Meniscus auf Wegen senkrecht zu  $CD$  auf die Oberfläche übertragen wäre. Er stützt sich dabei auf die Hypothese, dass für Molecularkräfte der grösste Betrag von  $NP$  selbst gegen die Wirkungsweite noch als sehr klein wird angesehen werden müssen. Da aber diese Hypothese vorläufig noch nicht nöthig ist, sehen wir von derselben ab. Bezeichnen wir jetzt die ganze Länge des anziehenden Fadens  $NP$  mit  $\zeta$ , so ist die Gesamtwirkung von  $NP$  auf  $A$ :

$$\chi'' = \rho^2 \omega \omega' ds \int_0^{\zeta} f(r) \frac{s+s'}{r} ds'.$$

Hierin ist  $r^2 = u^2 + (s+s')^2$ , also  $r dr = (s+s') ds'$  und demnach:

$$\chi'' = \rho^2 \omega \omega' ds \int_{r_1}^{r_2} f(r) dr = \rho^2 \omega \omega' ds (\varphi(r_2) - \varphi(r_1)),$$

wobei  $r_1^2 = u^2 + s^2$ ,  $r_2^2 = u^2 + (s + \zeta)^2$  zu setzen.

Der Winkel, den die Richtung  $MP = u$  mit einer von  $M$  ausgehenden, in der Ebene  $CD$  gezogenen festen Geraden einschliesst, sei  $v$ , so können wir  $\omega' = u dv$  setzen und bekommen für die Attraction des ganzen Meniscus auf  $A$ :

$$\chi' = \rho^2 \omega ds \int_0^{2\pi} dv \int_0^{u_1} u du (\varphi(r_2) - \varphi(r_1)).$$

Die Grenze  $u_1$  ist dabei so zu wählen, dass alle Fäden, die von  $M$  weiter als  $u_1$  abstehen, auf  $M$  keine Wirkung mehr ausüben, es ist also  $u_1$  mindestens so gross, wie der Wirkungsradius von  $M$ , anzusetzen, aber es braucht nicht grösser als dieser genommen zu werden.

Die Grösse  $r_1$  hängt nur von  $u$  und  $s$ , die  $r_2$  aber auch von  $\zeta$  ab, und  $\zeta$ , der Abstand eines Oberflächenpunktes von  $CD$ , muss durch die Gleichung der Oberfläche bestimmt sein.

Wir legen das Coordinatensystem so, dass die  $\xi\eta$ -Ebene in die Tangentialebene  $CD$  fällt, und die  $\zeta$ -Axe in der Richtung der Axe  $LM$  des Fadens nach oben verläuft. Ist dann  $\zeta = F(\xi, \eta)$  die Gleichung der Oberfläche, so ersetzen wir in derselben  $\xi$  durch  $u \cos v$ ,  $\eta$  durch  $u \sin v$ , dann wird:

$$r_2^2 = u^2 + (s + F(u \cos v, u \sin v))^2.$$

So ist man im Stande  $r_2$  durch  $u$  und  $v$  auszudrücken und  $\chi'$  in jedem besonderen Falle zu berechnen. Zu allgemeinen Resultaten gelangt man aber so nicht, und hier liegt der fundamentale Unterschied der beiden Constanten  $K$  und  $H$ , für jene lassen sich allgemeingültige Ausdrücke ableiten, ohne dass man zu besonderen Annahmen über die Molecularkräfte Zuflucht zu nehmen hat, für diese nicht. Führen wir jetzt die bekannten Hypothesen ein, so wird  $u_1$  also auch der grösste Betrag, den man  $\zeta$  zu verleihen hat, immer noch unmessbar klein sein, und man darf setzen:

$$\begin{aligned} \zeta = F_0 + \xi \left( \frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_0 + \eta \left( \frac{\partial F}{\partial \eta} \right)_0 + \frac{1}{2} \xi^2 \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \right)_0 \\ + \xi \eta \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \xi \partial \eta} \right)_0 + \frac{1}{2} \eta^2 \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right)_0 + \dots \end{aligned}$$

Die Indices 0 geben an, dass die betreffenden Grössen auf  $M$  zu beziehen sind, in  $M$  ist aber  $\xi = \eta = \zeta = 0$ , also auch  $F_0 = 0$ , ferner verschwinden daselbst auch, weil  $CD$  Tangentialebene ist, die mit  $\xi$  und  $\eta$  multiplicirten Glieder, und es bleibt der von Poisson angegebene Ausdruck:

$$2\zeta = r_0 \xi^2 + 2s_0 \xi \eta + t_0 \eta^2 + \dots,$$

oder wenn man:

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{1}{2} (r_0 \cos^2 v + 2s_0 \cos v \sin v + t_0 \sin^2 v), \\ V_2 &= \frac{1}{6} (a_1 \cos^3 v + 3a_2 \cos^2 v \sin v + 3a_3 \cos v \sin^2 v + a_4 \sin^3 v), \\ V_3 &= \frac{1}{24} (b_1 \cos^4 v + 4b_2 \cos^3 v \sin v + 6b_3 \cos^2 v \sin^2 v \\ &\quad + 4b_4 \cos v \sin^3 v + b_5 \sin^4 v) \text{ setzt:} \end{aligned}$$

$$\zeta = u^2 V_1 + u^3 V_2 + u^4 V_3 + \dots$$

Hieraus folgt:

$$\begin{aligned} r_2^2 = u^2 + (s + \zeta)^2 = u^2 + s^2 + 2su^2 V_1 + 2su^3 V_2 + 2su^4 V_3 \\ + u^4 V_1^2 + 2V_1 V_2 u^5 + \dots \end{aligned}$$

also unter Vernachlässigung der nicht hingeschriebenen Glieder:

$$r_2 = \sqrt{u^2 + s^2} + \frac{1}{2} \frac{2su^2V_1 + 2su^3V_2 + u^4V_1^2 + 2V_1V_2u^5 + 2su^4V_3}{\sqrt{u^2 + s^2}},$$

$\sqrt{u^2 + s^2}$  ist aber  $r_1$ , somit wird:

$$q(r_2) = q(r_1) + \frac{1}{2} \frac{2su^2V_1 + 2su^3V_2 + u^4V_1^2 + 2V_1V_2u^5 + 2su^4V_3}{r} \frac{\partial q(r_1)}{\partial r_1}$$

und:

$$\chi' = -\frac{1}{2} \rho^2 \omega ds \int_0^{2\pi} dv \int_0^{u_1} \frac{\partial q(r_1)}{\partial r_1} \frac{u}{r_1} (2su^2V_1 + 2su^3V_2 + u^4V_1^2 + 2V_1V_2u^5 + 2su^4V_3) du.$$

Weder  $r_1$  noch  $u_1$  und  $s$  hängen von  $v$  ab, es ist aber nach den oben hingeschriebenen Beträgen der  $V$ :

$$\int_0^{2\pi} V_1 dv = \frac{\pi}{2} (r_0 + t_0), \quad \int_0^{2\pi} V_2 dv = 0, \quad \int_0^{2\pi} V_1 V_2 dv = 0,$$

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} V_1^2 dv = \frac{3}{4} (r_0^2 + t_0^2) + s_0^2 + \frac{3}{2} r_0 t_0.$$

Setzt man:

$$\frac{1}{2} (r_0 + t_0) = \frac{1}{\alpha}, \quad \frac{3}{4} \frac{1}{\alpha^2} + s_0^2 - r_0 t_0 = \frac{1}{\beta},$$

so wird: 
$$\int_0^{2\pi} V_1 dv = \frac{\pi}{\alpha}, \quad \int_0^{2\pi} V_1^2 dv = \frac{\pi}{\beta},$$

und: 
$$-\chi' = \frac{\pi}{2} \rho^2 \omega ds \left\{ \frac{1}{\alpha} \int_0^{u_1} \frac{2su^3 du}{r_1} \frac{\partial q(r_1)}{\partial r_1} + \frac{1}{\beta} \int_0^{u_1} \frac{u^5 du}{r_1} \frac{\partial q(r_1)}{\partial r_1} \right\},$$

denn da der Meniscus nur auf den Theil des Fadens noch wirkt, der sich in seiner Wirkungsweite befindet, der grösste Betrag  $l$  von  $s$ , also von derselben Ordnung wie  $u_1$  ist, so ist das nächste nach dem mit  $V_1$  multiplicirten Gliede noch zu berücksichtigende das, welches  $V_1^2$  zum Factor hat. Schreibt man statt  $r_1$  bequemer  $r$  und führt statt  $u$  als Variable  $r$  ein, so wird:

$$-\chi' = \frac{\pi}{2} \rho^2 \omega ds \left\{ \frac{2}{\alpha} \int_s^{\sqrt{u_1^2 + s^2}} s(r^2 - s^2) \frac{\partial q}{\partial r} dr + \frac{1}{\beta} \int_s^{\sqrt{u_1^2 + s^2}} (r^2 - s^2)^2 \frac{\partial q}{\partial r} dr \right\},$$

Die obere Grenze  $\sqrt{u_1^2 + s^2}$  hängt nur scheinbar von  $s$  ab, sie gibt nämlich den Abstand des am weitesten von  $ds$  entfernten Moleküls der Oberfläche, welches auf  $ds$  noch eben merkbar einwirkt, wandert nun  $ds$  längs des Fadens  $LM$ , so ändert sich zwar  $s$ , zugleich aber auch  $u_1$ , und zwar so, dass  $\sqrt{u_1^2 + s^2}$  seinen Werth beibehält, es ist immer so gross, wie der Wirkungsradius; man kann diese obere Grenze von  $r$  noch grösser nehmen, sie geradezu gleich  $\infty$  setzen, aber jedenfalls hängt sie von  $s$  nicht ab. Ich bezeichne die Wirkungsweite mit  $\delta$  und berücksichtige vom Flüssigkeitsfaden nur das Stück, welches sich noch innerhalb dieser Wirkungsweite befindet, dann ist die Kraft, mit welcher der Meniscus den Faden nach oben zieht:

$$-\mu = \left\{ \pi \rho^2 \omega \int_0^\delta ds \int_s^\delta s (r^2 - s^2) \frac{\partial \varphi}{\partial r} dr \right\} \frac{1}{\alpha} \\ + \left\{ \frac{\pi \rho^2 \omega}{2} \int_0^\delta ds \int_s^\delta (r^2 - s^2)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} dr \right\} \frac{1}{\beta}.$$

$1/\alpha$  bedeutet aber die mittlere Krümmung der Oberfläche des Meniscus an der Stelle, wo sie von dem Faden getroffen wird. Ist diese mittlere Krümmung von 0 verschieden, so fällt das zweite Glied in  $\mu$  als klein gegen das erste ausser Betracht, wenn aber  $1/\alpha = 0$  ist, kann es wohl sein, dass das zweite Glied berücksichtigt werden muss. Es ist nun  $1/\alpha = 0$  einmal, wenn  $r_0$  und  $t_0$  beide unendlich gross sind, dann ist die Oberfläche des Meniscus eben und fällt mit der Tangentialebene  $CMD$  zusammen, sodass der ganze Meniscus verschwindet, es wird dann auch  $1/\beta = 0$  und überhaupt  $\mu = 0$ , dieser Fall hat kein Interesse. Zweitens ist  $1/\alpha = 0$ , wenn  $r_0 = -t_0$  wird, und hierbei kann  $1/\beta$ , weil es in  $r_0^2 + s_0^2$  übergeht, wenn nicht der Meniscus ganz verschwinden soll, nicht Null werden.

Hiernach haben wir für Menisken, deren Oberflächen nicht Minimalflächen sind:

$$\mu = -\pi \rho^2 \omega \int_0^\delta ds \int_s^\delta s (r^2 - s^2) \frac{\partial \varphi}{\partial r} dr \frac{1}{\alpha},$$

für Menisken, deren Oberflächen Minimalflächen sind:

$$\mu = -\frac{\pi \varrho^2 \omega}{2} \int_0^\delta ds \int_s^\delta (r^2 - s^2)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} dr \frac{1}{\beta}.$$

Die Laplace'sche Theorie berücksichtigt wie alle anderen nur den ersten Fall, Menisken, die von Sattelflächen begrenzt sind, würden danach zu keinen capillaren Erhebungen oder Depressionen Veranlassung geben, und Poisson setzt für diesen Fall  $\mu$  geradezu gleich Null; aber man sieht, es ist das keine Folgerung aus der Theorie, diese zeigt vielmehr, dass auch in dem Falle, wo die Flüssigkeit von einer Sattelfläche begrenzt ist,  $\mu$  noch einen bestimmten Werth haben kann, und es ist gut, darauf hinzuweisen, dass die Theorie in dieser Hinsicht nichts voraussagt, was unter besonderen Umständen (wenn nämlich zufällig  $1/\beta$  besonders gross ist) von der Erfahrung vielleicht widerlegt werden könnte.

Bleiben wir aber bei dem Falle, wo  $1/\alpha$  von Null verschieden ist, stehen, so haben wir als Ausdruck für  $H$  gewonnen:

$$H = \pi \varrho^2 \omega \int_0^\delta ds \int_s^\delta (r^2 - s^2) s \frac{\partial \varphi}{\partial r} dr,$$

und wenn man  $H$  als den Factor des ersten Gliedes in der Entwicklung von  $\mu$  bezeichnet, gilt jener Ausdruck ohne Vernachlässigungen, zumal wenn in dem Integral nach  $r$  die obere Grenze  $\delta$  wieder durch  $\sqrt{u_1^2 + s^2}$  ersetzt wird, wo dann  $u_1$  durch die Ausdehnung des Meniscus bestimmt ist. Zu dem Laplace'schen Ausdruck für  $H$  kommen wir durch eine partielle Integration. Es ist dann zunächst:

$$H = -\pi \varrho^2 \omega \left\{ \int_0^\delta ds \left[ s(r^2 - s^2) \varphi \right]_{r=s}^{r=\delta} - 2 \int_0^\delta s ds \int_s^\delta r \varphi(r) dr \right\}$$

und, wenn man die Hypothese macht, dass  $0\varphi(0)$  und  $\varphi(\delta)$  beide verschwindend klein sind:

$$H = \pi \varrho^2 \omega \int_0^\delta s ds \int_0^\delta r \varphi(r) dr = 2\pi \varrho^2 \omega \int_0^\delta s \chi(s) ds,$$

was eben der Laplace'sche Ausdruck für  $H$  ist.

6. Es ist nicht zu leugnen, dass die Bedeutung von  $H$ , wie sie aus der Gleichung  $\mu = H(1/\alpha)$  zu entnehmen ist, für eine physikalische Constante wenig durchsichtig ist, eine einfache Transformation der obigen Gleichung schafft ein wenig Abhülfe.

Als wirksam von dem Meniscus ist der Theil zu denken, der von der Tangentialebene  $CD$ , der Oberfläche und einer mit dem Faden coaxialen Cylinderfläche vom Radius  $\delta$  begrenzt wird. Das Volumen dieses Theiles ist aber:

$$V = \int_0^{2\pi} dv \int_0^\delta \xi u du,$$

also weil:  $\xi = \frac{u^2}{2} (r_0 \cos^2 v + 2s_0 \cos v \sin v + t_0 \sin^2 v)$  ist,

$$V = \frac{\pi \delta^4}{4} \left( \frac{r_0 + t_0}{2} \right) = \frac{\pi \delta^4}{4} \frac{1}{\alpha},$$

damit wird:

$$\mu = \frac{4V}{\pi \delta^4} H,$$

oder indem man die Masse des wirksamen Theiles des Meniscus mit  $m$  die einer Wirkungskugel mit  $M$  bezeichnet:

$$\mu = \frac{16}{3} \frac{m}{M} \frac{H}{\delta}.$$

Ändert sich die Oberfläche des Meniscus, so ändert sich dadurch weder  $\delta$  noch  $M$ , wohl aber das Verhältniss  $m/M$ . Danach wäre es besser, nicht  $H$ , sondern  $\frac{16}{3} H/\delta$  als Constante einzuführen, und diese neue Constante gäbe die Attraction eines Meniscus, dessen wirksame Masse gerade eine Wirkungskugel ausfüllen könnte. In der Wirklichkeit kann das nicht vorkommen. Ausserdem zeigt die zweite Gleichung für  $\mu$ , dass die Laplace'schen Deductionen in Bezug auf die Kraftwirkung eines Meniscus auf einen Flüssigkeitsfaden einfach dahin führen, dass diese Kraftwirkung der Masse des jeweilig wirksamen Theils des Meniscus proportional gesetzt wird, doch gilt das nur, wenn man, wie hier geschehen, die Grenzen der Integrale so wählt, wie die über die Molecularkräfte gemachten Hypothesen es vorschreiben.

Wir kommen jetzt zur Vergleichung der Laplace'schen Rechnungen mit denen von Gauss.

7. Gauss hat seine Theorie auf ganz allgemeinen Grundlagen aufgebaut; er berechnet die potentielle Energie eines beliebig gestalteten Systems von einer Flüssigkeit und einem festen Körper unter der Annahme, dass ausser der Schwerkraft auf die einzelnen Theilchen des Systems nur noch die von deren gegenseitigen Attractionen herrührenden Kräfte wirken. Es ist leicht, seine Theorie auf eine beliebige Anzahl von Flüssigkeiten und festen Körpern auszudehnen, aber das hat für den vorliegenden Zweck keinen Werth, nur die geringe Verallgemeinerung mag zunächst Platz greifen, dass wir die Dichtigkeit in den einzelnen Körpern nicht als überall gleich ansehen.

Sei  $W$  die potentielle Energie einer Flüssigkeit, herrührend von der Wirkung der Schwerkraft auf ihre einzelnen Theile, der Attraction ihrer einzelnen Theilchen auf einander, der Attraction der Theilchen eines festen Körpers auf ihre Theilchen, dann ist die erste fundamentale Formel von Gauss:

$$W = g \int z d\tau + \frac{1}{2} \int \rho d\tau \int \rho' d\tau' q(d\tau, d\tau') + \int \rho d\tau \int P dT \Phi(d\tau, dT).$$

Hierin ist  $d\tau$  oder  $d\tau'$  ein Element der Flüssigkeit,  $\delta T$  ein solches des festen Körpers,  $z$  bedeutet die Höhe des Elementes  $d\tau$  über einer festen Horizontalebene,  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit in dem Element  $d\tau$ ,  $\rho'$  die in dem Element  $d\tau'$ ,  $P$  die Dichte des festen Körpers in dem Element  $dT$ . Setzt man noch die Entfernungen  $d\tau, d\tau'$  und  $d\tau, dT$  bezüglich gleich  $r$  und  $R$ , so sind:

$$q(d\tau, d\tau') = \int_r^{\delta_1} f(r) dr, \quad \Phi(d\tau, dT) = \int_R^{A_1} F(r) dr$$

die Potentialfunctionen der Kraftwirkungen zweier Flüssigkeitselemente auf einander, bezüglich die der eines Elementes des festen Körpers auf ein solches der Flüssigkeit.<sup>1)</sup>

Das erste Glied ist die potentielle Energie der Schwere auf die Flüssigkeit, das zweite die der Flüssigkeit auf sich

1) Die Zeichen von  $q$  und  $\Phi$  sind entsprechend den jetzt üblichen Festsetzungen entgegengesetzt wie bei Gauss genommen. Die Grenzen  $\delta_1$  und  $A_1$  sind so gewählt, dass für sie die Potentiale verschwinden.

selbst, das dritte die des festen Körpers auf die Flüssigkeit, und so ist der Ausdruck für  $W$  durch seinen klaren Bau evident.

Gauss transformirt nun, ausgehend von seiner für die Physik so fundamentalen Zerlegung der Räume, über welche integrirt werden soll, in von einem Punkte ausstrahlende Kegel, jene sechsfachen Integrale in vierfache und gewinnt dadurch seinen bekannten Ausdruck  $\Omega$  für die potentielle Energie, dessen Variationen unter besonderen Annahmen gleich Null gesetzt zu einer vollständigen Entwicklung der betreffenden Capillaritätsgesetze führen. Soviel ich weiss, besitzt man noch keine andere Ableitung von  $\Omega$  aus  $W$  als die von Gauss gegebene, es ist auch schwerlich eine naturgemässere denkbar. Nachdem aber eine Theorie durchgeführt ist, ist es vielleicht von Vortheil, ihre Hauptresultate in anderer, wenn auch mehr formaler Weise zu begründen, und ich gehe umsomehr darauf ein, als eine Vergleichung zweier Theorien sich nur schwer anstellen lässt, wenn man nicht zugleich die Hauptmomente derselben entwickelt.

8. Es handelt sich also, mathematisch gesprochen, um die Reduction von Raumintegralen auf Flächenintegrale, für solche Reductionen besitzt aber die neuere Analyse ein mächtiges Mittel in dem Green'schen Satz, der seinerseits auf der Gauss'schen Zerlegung von Raumintegralen basirt ist.

Es seien  $U, V$  zwei Functionen der Lage eines Elementes  $d\tau$  eines Raumes  $\tau$ , der von einer Fläche  $s$  begrenzt wird, dann ist, wenn die Operation:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

mit  $-\Delta$  bezeichnet wird:

$$\begin{aligned} & \iiint \left( \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial V}{\partial z} \right) d\tau \\ &= \iiint (U \Delta V) d\tau + \iint U \frac{\partial V}{\partial n} ds. \end{aligned}$$

$ds$  ist ein Element der Oberfläche  $s$ ,  $n$  die von diesem Element nach aussen gezogene Normale. Die Gleichung gilt, so oft die Integrale überhaupt einen Sinn haben. Wir

wollen noch als für unseren Zweck ausreichend annehmen, dass der Raum  $\tau$  einfach zusammenhängt.

Nun denken wir uns innerhalb dieses Raumes an der Stelle  $x', y', z'$  ein Element  $d\tau'$ , bezeichnen die Entfernung dieses festen Elementes  $d\tau'$  von dem durch den Raum  $\tau$  wandernden  $d\tau$  mit  $r$  und setzen  $V = \rho/r$ , dann ist  $\Delta V$  überall im Raume  $\tau$  gleich Null, nur nicht an der Stelle, wo das Element  $d\tau'$  liegt, dort hat diese Grösse den Werth  $-4\pi\rho'$ , und wenn  $U'$  den Werth von  $U$  an derselben Stelle angibt, bekommt man:

$$\iiint d\tau \frac{1}{r^3} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial r}{\partial z} \right) \rho = 4\pi \rho' U'$$

$$- \iiint ds U \frac{\partial}{\partial n} \frac{\rho}{r} + \iiint \frac{d\tau}{r} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial \rho}{\partial z} \right).$$

Die Function  $U$  wähle ich so, dass das Glied zur linken Hand in  $\iiint \varphi(r) \rho d\tau$  übergeht, dazu muss sein:

$$\varphi(r) = \frac{1}{r^3} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial r}{\partial z} \right),$$

somit:

$$U = - \int_r^{\partial_2} \xi^2 \varphi(\xi) d\xi.$$

Die obere Grenze  $\partial_2$  ist von  $r$  unabhängig und so beschaffen, dass für sie das Integral verschwindet. Ersetzen wir das Symbol  $U$  durch  $\psi$ , bezeichnen also mit  $\psi(r)$  eine Function von  $r$ , die mit der Potentialfunction durch die Gleichung:

$$\psi(r) = - \int_r^{\partial_2} \xi^2 \varphi(\xi) d\xi$$

verbunden ist, so resultirt:

$$\iiint \rho \varphi(r) d\tau = 4\pi \rho' \psi' + \iiint \frac{ds}{r^3} \psi \rho \frac{\partial r}{\partial n} - \iiint \frac{ds}{r} \psi \frac{\partial \rho}{\partial n}$$

$$+ \iiint \left( x - x' \frac{\partial \rho}{\partial x} + y - y' \frac{\partial \rho}{\partial y} + z - z' \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) \varphi(r) d\tau,$$

und diese Grösse multiplicirt mit  $\rho' d\tau'$  gibt das Potential der Flüssigkeit auf ein Element  $d\tau'$  ihrer Masse. Insofern nun auf der rechten Seite immer noch ein Raumintegral steht, scheint durch diese Reduction nicht viel gewonnen,

aber der Umstand, dass die Annahme, dass  $\rho$  eine Variable sein kann, in diesem Integral zum Ausdruck kommt, macht jene Reduction zu speciellen Anwendungen sehr geschickt. Drei Fälle sind besonders hervorzuheben.

1) Die Dichte ist überall in der Flüssigkeit dieselbe; das ist die Annahme von Laplace und Gauss,

2) die Dichte variirt zwar innerhalb der Flüssigkeit nicht, so lange man sich von den Begrenzungen derselben genügend fern hält, in der Nähe dieser Begrenzungen ändert sie sich sehr rasch, so jedoch, dass sie nur normal zur jedesmaligen Begrenzung variirt; das ist die Annahme von Poisson,

3) die Flüssigkeit zerfällt in einzelne Theile, die voneinander verschiedene Dichtigkeiten haben, in deren jedem aber die Dichtigkeit überall denselben Betrag besitzt. Dieser Fall ist sehr wichtig, weil er auf bestimmte Erfahrungen angewendet werden kann, die nicht gerade zu Gunsten der Capillaritätstheorie sprechen, und in einer späteren Arbeit discutirt werden sollen.

9. Bleiben wir aber bei der Annahme von Laplace und Gauss stehen, so ist:

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial y} = \frac{\partial \rho}{\partial z} = \frac{\partial \rho}{\partial n} = 0,$$

somit: 
$$\iiint \rho \varphi(r) d\tau = 4\pi \rho \psi + \rho \iint \psi(r) \frac{ds}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n}.$$

In ganz derselben Weise würden wir erhalten:

$$\iiint P dT \Phi(R) = P \iint \Psi(R) \frac{dS}{R^2} \frac{\partial R}{\partial N},$$

wo  $S$  die Fläche des festen Körpers,  $N$  die von der äusseren Seite dieser Fläche aus in  $dS$  gezogene Normale angibt und:

$$\Psi(R) = - \int_R^{d_0} \xi^2 \Phi(\xi) d\xi$$

gesetzt ist; ein Glied  $4\pi P' \Psi'$  kommt nicht vor, weil  $dr'$  ausserhalb des Raumes  $T$  liegt.

Das Potential einer nicht zusammendrückbaren Flüssigkeit und eines isotropen Körpers auf ein Element  $d\tau'$  der Flüssigkeit ist:

$$\begin{aligned} \rho d\tau' P &= 4\pi \rho^2 d\tau' \psi' + \rho^2 d\tau' \iint \frac{ds}{r^2} \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n} \\ &+ \rho P d\tau' \iint \frac{dS}{R^2} \Psi(R) \frac{\partial R}{\partial n}. \end{aligned}$$

Diese bei Gauss nicht besonders hervorgehobene Formel ist darum wichtig, weil sie die Brücke zwischen der Gauss'schen und Laplace'schen Theorie bildet. Von ihr geht man aus, wenn man mit Laplace Kräfte, die von dem System auf einzelne Stellen der Flüssigkeit ausgeübt werden, berechnen will.

Führen wir aber erst die Transformation weiter und bezeichnen das Selbstpotential der Flüssigkeit mit  $W_1$ , so ist also:

$$2W_1 = \iiint \rho^2 d\tau' 4\pi \psi' + \iiint \rho^2 d\tau' \left( \iint \frac{ds}{r^2} \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n} \right),$$

$\psi'$  ist eine Constante, und um das besonders hervorzuheben, ersetzen wir es, wie es sein muss, durch  $\psi(0)$ , wo also:

$$\psi(0) = - \int_0^{\delta_2} \xi^2 \varphi(\xi) d\xi$$

ist. Also geht das erste Glied über in  $4\pi \psi(0) \tau$ , wo  $\tau$  den ganzen von der Flüssigkeit eingenommenen Raum bedeutet. Im zweiten Glied dürfen wir die Integrationenfolge umkehren, bezeichnen wir dieses zweite Glied mit  $F$ , so ist also auch:

$$F = \rho^2 \iint ds \left( \iiint \frac{d\tau'}{r^2} \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n} \right),$$

und wir haben das Integral:

$$J = \iiint \frac{d\tau'}{r^2} \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n}$$

zu reduciren.

$r$  bedeutet hier die Entfernung eines im Raume  $\tau$  herumwandernden Elements  $d\tau'$  von einem ganz festen Punkt  $P$  der Oberfläche  $s$  dieses Raumes,  $n$  ist eine feste Richtung. Solange nun das Element  $d\tau'$  dem Element  $ds$  bei  $P$  nicht zu nahe kommt, ist  $1/r^2$  endlich, wenn es aber in die Nachbarschaft von  $P$  tritt, wächst  $1/r^2$  über alle Grenzen. Wir scheiden nun die Nachbarschaft von  $P$  dadurch von dem Raume  $\tau$  aus, dass wir um  $P$  mit einem sehr kleinen Radius

$\delta$  eine Kugelfläche legen; die Oberfläche zerschneidet dann diese Kugel in zwei Theile, von denen der eine ausserhalb, der andere innerhalb der Flüssigkeit liegt, nur dieser letztere gehört unserer Betrachtung an. Wenn die Oberfläche  $s$  bei  $P$  keine Unstetigkeiten aufweist, wird dieser Theil als Halbkugel anzusehen sein, und unser Integral  $J$  zerfällt in zwei Glieder  $J_1$  und  $J_2$ , deren erstes sich auf den ganzen Raum  $\tau$  ausschliesslich der an  $P$  gelegten Halbkugel, deren zweites sich lediglich auf diese Halbkugel bezieht. Indem wir in diesem zweiten Glied Kugelkoordinaten einführen, sodass  $d\tau' = 2\pi r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta$  wird, und beachten, dass  $n$  in der Verlängerung der Axe der Halbkugel liegt, wird  $\cos(r, n) = +\cos \vartheta$ , somit:

$$J_2 = 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{\delta} \sin \vartheta \cos \vartheta \psi(r) dr.$$

Setzen wir:

$$-\int_r^{\delta} \psi(\eta) d\eta = \vartheta(r, \delta),$$

so geht  $J_2$  über in:

$$J_2 = -\pi \vartheta(o, \delta).$$

Im Integral  $J_1$  sind alle Grössen stets endlich, wenden wir wieder den Green'schen Satz an und machen  $V=1/r$ , so ist  $\Delta V$  überall 0, und es bleibt:

$$\iiint \frac{\partial \tau'}{r^2} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial r}{\partial z} \right) = \iint \frac{ds'}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n} U,$$

mit  $\tau'$  ist hier der Raum  $\tau'$  abzüglich der Halbkugel an  $P$ , mit  $s'$  die Oberfläche dieses Raumes bezeichnet, also eine Fläche, die überall mit  $s'$  zusammenfällt und nur bei  $P$  statt des  $P$  umgebenden Elements von  $s'$  eine Halbkugelfläche zur Ergänzung hat. Um zu  $J_1$  zu gelangen, haben wir  $U$  so zu wählen, dass:

$$\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial r}{\partial z} = \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n}$$

wird. Nach einer leichten Ueberlegung findet man:

$$U = -\frac{\partial r}{\partial n} \int_r^{\delta} \psi(r) dr,$$

wo die obere Grenze des Integrals so gross ist, dass für sie das Integral verschwindet.

Setzen wir, ähnlich wie bei der Reduction von  $J_2$ :

$$-\int_r^{s_0} \psi(r) dr = \vartheta(r),$$

so wird:

$$U = \frac{\partial r}{\partial n} \vartheta(r),$$

$$\text{also: } \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial^2 r}{\partial x \cdot \partial n} \vartheta(r) + \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \psi(r).$$

$n$  ist eine feste Richtung und hängt in keiner Weise von  $x'$  ab, es dürfen daher die Differentiationen nach  $x'$  und  $n$  miteinander vertauscht werden, dann folgt aber:

$$\frac{\partial U}{\partial x'} \frac{\partial r}{\partial x'} = \frac{1}{2} \vartheta(r) \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\partial r}{\partial x'} \right)^2 + \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n} \left( \frac{\partial r}{\partial x'} \right)^2,$$

$$\frac{\partial U}{\partial y'} \frac{\partial r}{\partial y'} = \frac{1}{2} \vartheta(r) \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\partial r}{\partial y'} \right)^2 + \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n} \left( \frac{\partial r}{\partial y'} \right)^2,$$

$$\frac{\partial U}{\partial z'} \frac{\partial r}{\partial z'} = \frac{1}{2} \vartheta(r) \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\partial r}{\partial z'} \right)^2 + \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n} \left( \frac{\partial r}{\partial z'} \right)^2,$$

woraus durch Addition folgt:

$$\frac{\partial U}{\partial x'} \frac{\partial r}{\partial x'} + \frac{\partial U}{\partial y'} \frac{\partial r}{\partial y'} + \frac{\partial U}{\partial z'} \frac{\partial r}{\partial z'} = \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n}.$$

Damit ergibt sich:

$$J_1 = \iiint d\tau \frac{\psi(r)}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n} = \iint d\bar{s} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\vartheta(r)}{r^2},$$

$r$  ist hier im Flächenintegral die Entfernung der Stelle  $P$  von irgend einem Punkte  $Q$  der Oberfläche  $s'$ . Für einen Punkt  $Q$ , der der Halbkugel an  $P$  angehört, ist  $\partial r / \partial n' = -1$ , somit der Betrag des Flächenintegrals bezogen auf die Halbkugel, wie sich leicht ergibt, gleich  $\pi \vartheta(\delta)$ . Bezeichnen wir jetzt die Fläche  $s'$ , abzüglich eines als eben zu betrachtenden Stückes  $\sigma$  um  $P$  herum, mit  $s_0'$ , so wird:

$$J_1 = \iint ds_0' \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{\vartheta(r)}{r^2} + \pi \vartheta(\delta).$$

Aber für das ebene Stückchen  $\sigma$  ist sowohl  $\partial r / \partial n$  als  $\partial r / \partial n'$  gleich Null, und da  $\iint d\sigma / r$  jedenfalls endlich ist, dürfen wir  $\sigma$  unbedenklich zu  $s_0'$  hinzufügen, also statt  $s_0'$  schreiben  $s'$ , und damit wird:

$$J = \pi \vartheta(o, \delta) + \pi \vartheta(\delta) + \iint ds' \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\vartheta(r)}{r^3}.$$

Hier ist endlich:

$$\vartheta(o, \delta) + \vartheta(\delta) = - \int_0^\delta \psi(r) dr - \int_\delta^{s_1} \psi(r) dr = - \int_0^{s_1} \psi(r) dr = \vartheta(0),$$

und wir bekommen:

$$J = \pi \vartheta(o) + \iint ds' \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\vartheta(r)}{r^3},$$

wo jede Spur der analytischen Hilfsgrösse  $\delta$  verschwunden ist.

Wir bekommen jetzt für das Selbstpotential der Flüssigkeit:

$$W_1 = 2\pi \rho^2 r \psi(o) + \frac{1}{2} \pi \rho^2 s \vartheta(o) + \frac{1}{2} \rho^2 \iint ds \iint ds' \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\vartheta(r)}{r^3}.$$

In ganz derselben Weise findet sich das Potential des festen Körpers auf die Flüssigkeit:

$$W_2 = \pi \rho P \bar{S} \Theta(o) + \rho P \iint ds \iint dS \frac{\partial R}{\partial n} \frac{\partial R}{\partial N} \frac{\Theta(R)}{R^2},$$

wo  $\bar{S}$  die dem festen Körper mit der Flüssigkeit gemeinsame Grenzfläche angibt.

Durch eine strenge Analyse der beiden Flächenintegrale beweist nun Gauss, dass dieselben, wenn die potentielle Energie durch Molecularkräfte verursacht wird, gegen die anderen Grössen von ganz verschwindender Bedeutung sind, falls nicht etwa der Körper oder die Flüssigkeit Lamellen von allzu geringer Dicke besitzen. Es bleibt also:

$$W = + \rho \int z dt + 2\pi \rho^2 r \psi(o) + \frac{\pi}{2} \rho^2 s \vartheta(o) + \pi \bar{S} \rho P \Theta(o).$$

Die Grössen  $\psi(o)$ ,  $\vartheta(o)$  sind für die betreffende Flüssigkeit charakteristische Constanten, für  $\psi(o)$  hat Gauss keine besondere Bezeichnung eingeführt, sie spielt bei ihm auch deshalb keine Rolle, weil er unmittelbar zur Variation des obigen Ausdrucks übergeht, und diese unter der Annahme, dass die Flüssigkeit incompressibel ist, ausführt. Wir setzen:

$$2\pi \rho^2 \psi(o) = -K_\psi.$$

$(\pi/2) \rho^2 \vartheta(o)/g$  nennt Gauss  $\alpha^2$ . Um mit den Laplace'schen Bezeichnungen in Einklang zu bleiben, machen wir:

$$\pi \rho^2 \vartheta(o) = H_G.$$

$\theta(o)$  ist ebenfalls eine Constante, hängt aber ab von der Beschaffenheit der Flüssigkeit und des festen Körpers, Gauss setzt:

$$\frac{\pi \rho^2}{2g} \theta(o) = \beta^2.$$

Für eine Vergleichung mit der Laplace'schen Theorie genügt die Betrachtung des Selbstpotentials der Flüssigkeit, es handelt sich also um:

$$W_1 = -K_G \tau + \frac{1}{2} H_G s$$

und speciell um die entscheidenden Constanten:

$$K_G = 2\pi \rho^2 \int_0^{\delta_2} r^2 \int_{\tau}^{\delta_1} f(\eta) d\eta, \quad H_G = \pi \rho^2 \int_0^{\delta_2} d\tau \int_{\tau}^{\delta_1} \xi^2 d\xi \int_{\xi}^{\delta_1} f(\eta) d\eta.$$

Die oberen Grenzen sind so gewählt, dass für sie die Integrale verschwinden. Man sieht nun sofort, dass diese Constanten der Form der für sie gegebenen Ausdrücke nach mit den entsprechenden Laplace'schen nicht übereinstimmen, und doch spielt die Constante  $H_G$  in der Gauss'schen Theorie der Capillaritätserscheinungen genau dieselbe Rolle, wie  $H_L$ .  $K_G$  freilich fällt ebenso wie  $K_L$  aus den zur Beschreibung der Capillaritätserscheinungen dienenden Gleichungen heraus.

10. Wir haben nun zuzusehen, zu welchen Ausdrücken man für  $K_L$  und  $H_L$  gelangt, wenn man diese Grössen in dem Laplace'schen Sinne, aber mit Gauss' Grundgleichungen berechnet. Da es sich dabei um die Wirkung der Flüssigkeitsmasse auf einzelne Theile handelt, gehen wir von dem nach Gauss bestimmten Potential einer Flüssigkeit auf eines ihrer Elemente über, also von der Gleichung:

$$\rho d\tau P' = 4\pi \rho^2 d\tau \psi(o) + \rho^2 d\tau \iint \frac{ds}{r^2} \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n}.$$

Nach der Definition von  $K_L$  und  $H_L$  sollen die von den betreffenden Massen angegriffenen Elemente ausserhalb dieser Massen liegen, wir haben also das erste Glied fortzulassen, es bleibt dann der Potentialausdruck:

$$\rho d\tau P' = \rho^2 d\tau \iint \frac{ds}{r^2} \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n}.$$

Auf der rechten Seite steht ein Flächenintegral, die Rechnung nach Gauss' Gleichungen verlangt also, die betreffenden

anziehenden Massen bestimmt zu begrenzen, es werden daher im Folgenden diesen Massen, abgesehen von den Grenzflächen, die ihnen durch die Definition von  $K$  und  $H$  vorgeschrieben sind, und die, wie wir wissen, die Massen nicht vollständig bestimmen, noch andere Grenzflächen zugeschrieben werden, die der Natur der Sache nach aus Kugelflächen zu bestehen haben.

### 11. Zunächst die Constante $K$ .

Oberhalb einer von einer Ebene begrenzten Flüssigkeit und senkrecht zu ihr steht ein Flüssigkeitsfaden von dem sehr geringen Querschnitt  $\omega$  und der Länge  $l$ ; ist dann  $d\zeta$  ein von der Flüssigkeitsoberfläche um  $\zeta$  abstehendes Element des Fadens, so wird dasselbe von allen den Theilchen angegriffen, die aus der Flüssigkeit durch die Oberfläche der Wirkungssphäre von  $d\zeta$  ausgeschnitten werden. Es bezeichne  $\delta$  den Radius dieser Wirkungssphäre,  $s_1$  den ebenen Theil der Flüssigkeitsoberfläche, der sich innerhalb der bezeichneten Sphäre befindet,  $s_2$  das Stück dieser Sphäre, welches innerhalb der Flüssigkeit verläuft. Das Potential der von der Wirkungssphäre herausgeschnittenen Masse auf  $d\zeta$  ist dann:

$$P' \rho \omega d\zeta = \rho^2 \omega d\zeta \iint_{s_1} \frac{\psi(r_1)}{r_1^2} \cos(r_1, n_1) \\ + \rho^2 \omega d\zeta \iint_{s_2} \frac{\psi(r_2)}{r_2^2} \cos(r_2, n_2),$$

wo  $r_1 = \overline{d\zeta, ds_1}$ ,  $r_2 = \overline{d\zeta, ds_2}$ ,  $n_1$  die ausserhalb der Flüssigkeit verlaufende Normale zu  $ds_1$ ,  $n_2$  die von der convexen Seite der Kugelfläche in die Hauptmasse der Flüssigkeit gezogene Normale zu  $ds_2$  ist.

Es ist nun:  $\cos(r_2, n_2) = -1$ ,  $r_2 = \delta$ .

Das zweite Integral geht also über in:

$$- \rho^2 \omega d\zeta \frac{\psi(\delta)}{\delta^2} \int ds_2 = - 2\pi \rho^2 \omega d\zeta \frac{\psi(\delta)}{\delta} (\delta - \zeta).$$

Alle Elemente von  $s_1$ , die von der Axe des Fadens gleichweit abstehen, ziehen  $d\zeta$  gleich stark an, wir setzen daher  $ds_2 = 2\pi u du$  und bekommen für das erste Integral:

$$2\pi \rho^2 \omega d\zeta \int_0^{\sqrt{\delta^2 - \zeta^2}} u du \frac{\psi(r_1)}{r_1^2} \frac{\zeta}{r_1}$$

oder weil  $r_1^2 = u^2 + \zeta^2$  ist:

$$2\pi \varrho^2 \omega d\zeta \int_{\zeta}^{\delta} \zeta \psi(r) \frac{dr}{r^2}.$$

Zusammen haben wir also:

$$\varrho \omega d\zeta P = 2\pi \varrho^2 \omega d\zeta \left\{ \zeta \int_{\zeta}^{\delta} \psi(r) \frac{dr}{r^2} - \frac{\delta - \zeta}{\delta} \psi(\delta) \right\}.$$

$\delta$  hängt nicht von  $\zeta$  ab. Nun sei das Potential der Flüssigkeit auf den ganzen Faden  $P_1$ , dann ist die Kraftwirkung auf denselben in Richtung seiner Axe  $\zeta$  gleich  $+\partial P_1/\partial \zeta$ , und damit wird die erste Laplace'sche Constante:

$$K = +2\pi \varrho^2 \omega \int_0^l d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left\{ \zeta \int_{\zeta}^{\delta} \frac{\psi(r)}{r^2} dr - \frac{\delta - \zeta}{\delta} \psi(\delta) \right\}.$$

Wir können jetzt entweder die Differentiation nach  $\zeta$  sich gegen die Integration aufheben lassen oder erst die Differentiation ausführen und dann integrieren.

Nach der ersten Methode haben wir:

$$K = +2\pi \varrho^2 \omega \left\{ \zeta \int_{\zeta}^{\delta} \frac{\psi(r)}{r^2} dr - \frac{\delta - \zeta}{\delta} \psi(\delta) \right\}_{\zeta=0}^{\zeta=l}.$$

Es ist aber:

$$\int_{\zeta}^{\delta} \frac{\psi(r)}{r^2} dr = \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} - \frac{\psi(\delta)}{\delta} + \int_{\zeta}^{\delta} r \varphi(r) dr,$$

$$\text{also: } K = +2\pi \varrho^2 \omega \left\{ \psi(\zeta) - \psi(\delta) + \zeta \int_{\zeta}^{\delta} r \varphi(r) dr \right\}_{\zeta=0}^{\zeta=l}.$$

Von dem Faden erleidet nur der Theil eine directe Anziehung, der sich noch innerhalb der Wirkungsweite der Flüssigkeitsmasse befindet, es ist mithin  $l = \delta$  zu setzen, wodurch wird:

$$K = -2\pi \varrho^2 \omega \psi(0) - 2\pi \varrho^2 \omega \left[ \psi(\delta) - \left( \zeta \int_{\zeta}^{\delta} r \varphi(r) dr \right)_{\zeta=0} \right].$$

Das erste Glied rechter Hand ist die Gauss'sche Constante, also wird:

$$K = K_G - 2\pi\varrho^2\omega \left[ \psi(\delta) - \left( \zeta \int_{\zeta}^{\delta} r \varphi(r) dr \right)_{\zeta=0} \right].$$

Nach der zweiten Methode ist:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^{\delta} d\zeta \left\{ \int_{\zeta}^{\delta} \frac{\psi(r)}{r^2} dr - \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} + \frac{\psi(\delta)}{\delta} \right\},$$

also: 
$$K = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^{\delta} d\zeta \int_{\zeta}^{\delta} r \varphi(r) dr.$$

Das ist bis auf die oberen Grenzen der Integrale, die Laplace gleich  $\infty$  setzt, genau der Ausdruck, den die Laplace'sche Constante  $K_L$  hat, also führt auch die Gauss'sche Theorie zu derselben, und zwar wiederum ohne Vernachlässigungen. Wollen wir aber die Gauss'sche Constante mit der Laplace'schen identificiren, so haben wir die Hypothesen zu machen, dass:

1.  $\int_0^{\delta} r \varphi(r) dr$  endlich ist,
2.  $\psi(\delta)$  verschwindet.

Das zweite ist nicht eigentlich eine Hypothese, es war nämlich:

$$\psi(\delta) = - \int_{\delta}^{\delta_2} r^2 \varphi(r) dr,$$

und  $\delta_2$  sollte so gewählt sein, dass das Integral rechter Hand für  $\delta_2$  verschwindet; ist nun  $\delta_2 < \delta$ , so ist eo ipso  $\psi(\delta) = 0$ , ist aber  $\delta_2 > \delta$ , so hindert nichts, der Wirkungskugel statt des Radius  $\delta$  den  $\delta_2$  zu verleihen.<sup>1)</sup>

Das erste aber kann nur als hypothetisch bezeichnet werden. Die Gauss'sche Constante  $K_G$  ist hiernach nicht identisch mit der Laplace'schen  $K_L$ , es bedarf erst einer besonderen Annahme über die Molecularkräfte, um sie in diese überzuführen. Im allgemeinen ist:

$$K_L = K_G + 2\pi\varrho^2\omega \left( \zeta \int_{\zeta}^{\delta} r \varphi(r) dr \right)_{\zeta=0} - 2\pi\varrho^2\omega \psi(\delta).$$

1) Denn nach Laplace's Festsetzung für  $K$  sollte die anziehende Masse und ebenso der angezogene Faden nach einer Seite beliebig ausgedehnt werden dürfen.

12. Etwas mehr Rechnung erfordert die Ableitung der Laplace'schen Constante  $H_L$  aus dem Gauss'schen Potential. Wir haben dazu wieder die Anziehung eines Meniscus (den wir uns der Bequemlichkeit halber nach oben als concav vorstellen) auf einen gegen seine krumme Oberfläche von unten senkrecht auftreffenden Faden zu bestimmen.

Ist wieder  $d\zeta$  ein Element des Fadens, so wirkt von dem Meniscus nur der Theil auf  $d\zeta$ , der von einer aus  $d\zeta$  gelegten Wirkungssphäre ausgeschnitten wird. Schreiben wir als Potential des Meniscus auf  $d\zeta$ :

$$\varrho \omega d\zeta P_2' = \varrho^2 \omega d\zeta \iint ds \frac{\psi(r)}{r^2} \cos(r, n),$$

so setzt sich die Grenzfläche  $s$  aus drei Stücken zusammen, dem Stück  $s_1$  der Tangentialebene  $CD$ , dem  $s_2$  der Oberfläche des Meniscus, welche beide innerhalb der Wirkungskugel liegen, der Zone  $\sigma$  der Wirkungskugel, die oben durch den Meniscus, unten durch die Tangentialebene begrenzt wird.

Für  $s_1$  ist  $\cos(r, n) = \zeta/r$ , für  $\sigma$  dagegen  $-1$ , ferner hat für diese letztere Fläche  $r$  überall denselben Werth, es ist nämlich gleich  $\delta$ , und wir bekommen:

$$\begin{aligned} \varrho \omega d\zeta P_2' &= 2\pi \varrho^2 \omega \zeta d\zeta \int_{\zeta}^{\delta} dr \frac{\psi(r)}{r^2} - \varrho^2 \omega d\zeta \frac{\psi(\delta)}{\delta^2} \iint d\sigma \\ &\quad + \varrho^2 \omega d\zeta \iint ds_2 \frac{\psi(r)}{r^2} \cos(r, n). \end{aligned}$$

$\int d\sigma = \sigma$  ist der Flächeninhalt der Zone der Wirkungskugel, die man von dem um  $\zeta$  unterhalb der Tangentialebene liegenden Element  $d\zeta$  mit dem Radius  $\delta$  geschlagen hat, diese Zone hat nicht überall dieselbe Breite und variirt auch mit  $\zeta$ . Wir beschäftigen uns erst mit dem letzten auf den von der Wirkungskugel aus der Oberfläche des Meniscus ausgeschnittenen Theil  $s_2$  bezogenen Integral.

Es ist:

$$\cos(r, n) = \frac{\partial r}{\partial n} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial n} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial n},$$

und indem die Tangentialebene zur Ebene der  $xy$ , die Axe des Fadens zur Axe der negativen  $z$  gewählt und die Gleichung

der Oberfläche  $s_2$  durch die Relation  $z = F(x, y)$  gegeben gedacht wird, hat man:

$$\frac{\partial x}{\partial n} = \frac{\partial z}{\partial x} \frac{1}{N}, \quad \frac{\partial y}{\partial n} = \frac{\partial z}{\partial y} \frac{1}{N}, \quad \frac{\partial z}{\partial n} = -\frac{1}{N},$$

wo:

$$N^2 = 1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2$$

zu setzen ist.<sup>1)</sup> Nun haben wir auch:

$$ds_2 = dx dy N, \quad r^2 = x^2 + y^2 + (\zeta + z)^2,$$

somit, wenn das Element  $dx dy$  der Tangentialebene mit  $dS$  bezeichnet wird:

$$ds \cos(r, n) = \frac{dS}{r} \left( x \frac{\partial z}{\partial x} + y \frac{\partial z}{\partial y} - (\zeta + z) \right).$$

Macht man wieder die übliche Hypothese, dass die Molecularkräfte schon in ganz geringen Entfernungen zu wirken aufhören, so hat man wie bei der ersten Berechnung von  $H$ :

$$z = r_0 x^2 + 2s_0 xy + t_0 y^2,$$

$$ds \cos(r, u) = \frac{dS}{r} \left\{ 2x(r_0 x + s_0 y) + 2y(t_0 y + s_0 x) - (\zeta + z) \right\} \\ = -\frac{dS}{r} (\zeta - z).$$

Nunmehr wird das dritte Integral in dem Ausdruck für  $P_2'$ :

$$J_3 = - \iint \frac{dS}{r^3} (\zeta - z) \psi(r),$$

und indem man  $x = u \cos v$ ,  $y = u \sin v$ ,  $dS = u du dv$  setzt:

$$J_3 = - \int_0^{2\pi} dv \int_0^{u_1} u du \frac{\zeta - z}{r^3} \psi(r).$$

$r$  bezeichnet wie bisher den Abstand des Elements  $d\zeta$  von demjenigen Punkte der Meniscusoberfläche, der von der Axe des Fadens um  $u$  entfernt ist. Es ist nun einerseits:

$$r^2 = u^2 + \zeta^2 + 2\zeta z + z^2$$

und andererseits:

$$z = u^2 (r_0 \cos^2 v + 2s_0 \cos v \sin v + t_0 \sin^2 v) = u^2 V,$$

somit:

$$r^2 = u^4 V^2 + u^2 (1 + 2\zeta V) + \zeta^2.$$

1) Da  $s_1$ ,  $\sigma$ ,  $s_2$  zusammen die Fläche  $s$  bilden, verläuft die Normale  $n$  ausserhalb der Flüssigkeit des Meniscus,  $\cos(r, n)$  muss also für  $x=y=z=0$  gleich  $-1$  sein, dadurch ist das Zeichen von  $\partial z / \partial n$  bestimmt.

In der weiteren Rechnung soll das Bestreben massgebend sein, allein die Glieder kennen zu lernen, welche von der ersten Potenz der mittleren Krümmung abhängen, die anderen Glieder sind auch wegen der Kleinheit der Abmessungen  $u, \zeta, z, \delta, r$  gegen diese im allgemeinen sehr klein. Wir lassen daher zunächst  $u^4 V^2$  fort und behalten:

$$u^2 = \frac{r^2 - \zeta^2}{1 + 2\zeta V}, \quad u du = \frac{r dr}{1 + 2\zeta V},$$

$$\text{somit:} \quad J_3 = - \int_0^{2\pi} dv \int_{\zeta}^{\delta} \frac{dr}{r^3} \psi(r) \frac{\zeta - \frac{r^2 - \zeta^2}{1 + 2\zeta V} V}{1 + 2\zeta V}.$$

Hiernach wird die Kraftwirkung des Meniscus auf den ganzen Faden, wenn dieser die Länge  $\delta$  hat:

$$\begin{aligned} \mu = & - \varrho^2 \omega \frac{\psi(\delta)}{\delta^3} \int_0^{\delta} d\zeta \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} + 2\pi \varrho^2 \omega \int_0^{\delta} d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left\{ \zeta \int_{\zeta}^{\delta} \frac{dr}{r^3} \psi(r) \right\} \\ & - \varrho^2 \omega \int_0^{2\pi} dv \int_0^{\delta} d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left\{ \int_{\zeta}^{\delta} \frac{dr}{r^3} \psi(r) \left( \frac{\zeta}{1 + 2\zeta V} - \frac{(r^2 - \zeta^2)V}{(1 + 2\zeta V)^2} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Im dritten Theil von  $\mu$  haben wir nach den obigen Festsetzungen über die erstrebte Genauigkeit den Factor von  $(dr/r^3) \psi(r)$  zu ersetzen durch:

$$\zeta(1 - 2\zeta V) - (r^2 - \zeta^2)V,$$

also durch  $\zeta - (r^2 + \zeta^2)V$ , alsdann geht dieser Theil über in:

$$\begin{aligned} & - \varrho^2 \omega \int_0^{2\pi} dv \int_0^{\delta} d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left\{ \zeta \int_{\zeta}^{\delta} \frac{dr}{r^3} \psi(r) \right\} \\ & + \varrho^2 \omega \int_0^{2\pi} dv \int_0^{\delta} d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left\{ \int_{\zeta}^{\delta} (r^2 + \zeta^2) \frac{dr}{r^3} \psi(r) V \right\}; \end{aligned}$$

davon hebt sich das erste Glied gegen den zweiten Theil von  $\mu$  fort, und es bleibt:

$$\mu = - \varrho^2 \omega (\sigma)_{\zeta=0}^{\zeta=\delta} + \varrho^2 \omega \int_0^{2\pi} dv V \int_0^{\delta} d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left\{ \int_{\zeta}^{\delta} (r^2 + \zeta^2) \frac{dr}{r^3} \psi(r) \right\}.$$

es war das Stück einer von der Mitte des Elementes  $d\zeta$  mit der Wirkungsweite  $\delta$  als Radius geschlagenen Kugelfläche,

welches innerhalb der Flüssigkeit des Meniscus lag, daher ist  $\sigma$  für  $\zeta = \delta$  gleich Null. Für  $\zeta = 0$  findet man leicht:

$$\sigma = -\delta^2 \int_0^{2\pi} dv \int_1^{V_1 - \frac{\zeta_1^2}{\delta^2}} d\lambda = \delta^2 \int_0^{2\pi} dv \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{\zeta_1^2}{\delta^2}} \right\}.$$

$z_1$  ist bestimmt durch die beiden Gleichungen:

$$\delta^2 = u_1^2 + z_1^2, \quad z_1^2 = u_1^4 V^2;$$

es wird also  $1 - \sqrt{1 - z_1^2/\delta^2} = \frac{1}{2} z_1^2/\delta^2 = \frac{1}{2} \delta^2 V^2$  mit hinreichender Annäherung. Das  $\int_0^{2\pi} V^2 dv$  ist bei der ersten Berechnung von  $H$  mit  $\pi/\beta$  bezeichnet worden, daher:

$$(\sigma)_{\zeta=0} = \pi \rho^2 \omega \delta^2 \psi(\delta) \frac{1}{2\beta}.$$

Ferner ist  $\int_0^{2\pi} dv V = \pi/\alpha$ , wo  $\alpha$  den mittleren Krümmungsradius der Meniscusfläche an der Stelle, wo sie von dem Faden getroffen wird, angibt. Es bleibt:

$$\mu = \frac{1}{2\beta} \pi \rho^2 \omega \delta^2 \psi(\delta) + \frac{1}{\alpha} \pi \rho^2 \omega \int_0^\delta d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left\{ \int_\zeta^\delta (r^2 + \zeta^2) \frac{dr}{r^3} \psi(r) \right\}.$$

Lassen wir zunächst die Integration sich gegen die Differentiation aufheben, so folgt unter Fortlassung des ersten Gliedes, welches, da es nicht von  $1/\alpha$ , sondern zufolge des Betrages von  $1/\beta$  schon von  $1/\alpha^2$  abhängt und zudem auch sehr klein ist, uns hier nicht weiter interessiert:

$$\mu = -\frac{1}{\alpha} \left\{ \pi \rho^2 \omega \int_0^\delta \psi(r) dr - \pi \rho^2 \omega \left( \zeta^2 \int_\zeta^\delta \frac{dr}{r^3} \psi(r) \right)_{\zeta=0} \right\}.$$

Nun war die Gauss'sche Constante  $H_G$  definiert durch die Gleichung:

$$H_G = -\pi \rho^2 \omega \int_0^{\delta_3} \psi(r) dr,$$

und es sollte die obere Grenze  $\delta_3$  so gewählt sein, dass für sie das Integral verschwindet, somit haben wir unter Einführung der Gauss'schen Function  $\vartheta$ :

$$\mu = H_G \frac{1}{\alpha} + \pi \varrho^2 \omega \vartheta(\delta) \frac{1}{\alpha} + \pi \varrho^2 \omega \left( \zeta^2 \int_{\zeta=0}^{\delta} \frac{dr}{r^3} \psi(r) \right) \frac{1}{\alpha},$$

den Factor von  $1/\alpha$  im letzten Gliede können wir auch schreiben:

$$- \pi \varrho^2 \omega \left( \zeta^2 \left[ \psi \frac{(\delta)}{\delta} - \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} - \int_{\zeta}^{\delta} r \varphi(r) dr \right] \right)_{\zeta=0},$$

$\psi(\delta)$  ist schon endlich,  $\psi(0)$  muss auch endlich sein, sonst wäre die potentielle Energie der Flüssigkeit unbeschränkt gross, also bleibt:

$$\mu = \left( H_G - \pi \varrho^2 \omega \vartheta(\delta) + \pi \varrho^2 \omega \left[ \zeta^2 \int_{\zeta}^{\delta} r \varphi(r) dr \right]_{\zeta=0} \right) \frac{1}{\alpha}.$$

Wir können zweitens auch so verfahren, dass wir erst differenziren und dann integriren, es wird dann:

$$\mu = \frac{\pi \varrho^2 \omega}{\alpha} \int_0^{\delta} d\zeta \left\{ 2 \int_{\zeta}^{\delta} \zeta \frac{dr}{r^3} \psi(r) - 2 \psi(\zeta) \right\}$$

$$\text{oder: } \mu = \left\{ 2 \pi \varrho^2 \omega \int_0^{\delta} \zeta d\zeta \int_{\zeta}^{\delta} r \varphi(r) dr - \pi \varrho^2 \omega \delta \psi(\delta) \right\} \frac{1}{\alpha}.$$

$\varphi(r)$ , die Potentialfunction der Molecularkräfte, war bei Gauss defnirt durch:

$$\varphi(r) = \int_{\tau}^{\delta_1} f(\eta) d\eta$$

und für  $\delta_1$  sollte das Integral verschwinden, also wird:

$$\mu = \left\{ 2 \pi \varrho^2 \omega \int_0^{\delta} \zeta d\zeta \int_{\zeta}^{\delta} r \int_{\tau}^{\delta_1} f(\eta) d\eta + \frac{2}{3} \pi \varrho^2 \omega \delta^3 \varphi(\delta) - \pi \varrho^2 \omega \delta \psi(\delta) \right\} \frac{1}{\alpha}.$$

Das erste Glied kann als die Laplace'sche Constante  $H_L$  angesehen werden, wir bekommen also entweder:

$$H = H_G + \pi \varrho^2 \omega \vartheta(\delta) + \pi \varrho^2 \omega \left( \zeta^2 \int_{\zeta=0}^{\delta} \frac{dr}{r^3} \psi(r) \right)_{\zeta=0}$$

$$\text{oder: } H = H_L + \frac{2}{3} \pi \varrho^2 \omega \delta^3 \varphi(\delta) - \pi \varrho^2 \omega \delta \psi(\delta).$$

13. Nachträglich ist es leicht, zu zeigen, dass diese beiden Ausdrücke identisch sind, aber eben weil sie es sind, kann

man ohne weitere Specialisirung der Hypothesen über die Molecularkräfte nicht ohne weiteres  $H_G = H_L$  setzen, und diese Specialisirung würde darin zu bestehen haben, dass man annimmt:

1. es sei  $(\zeta \int_{\zeta}^{\delta} (dr/r^2) \psi(r))$  für  $\zeta = 0$  ein endliche Grösse,
2. es verschwinden die Functionen  $\vartheta, \psi, \varphi$  für nicht grössere Beträge ihrer bezüglichen Argumente als die Kraftfunction  $f$ .

Die erste Annahme kann man der Erfahrung nach als stichhaltig zugeben, es ist nämlich, wie schon bemerkt:

$$\int_{\zeta}^{\delta} \frac{dr}{r^2} \psi(r) = \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} - \frac{\psi(\delta)}{\delta} + \int_{\zeta}^{\delta} r \varphi(r) dr,$$

$$\text{also: } \left( \zeta \int_{\zeta}^{\delta} \frac{dr}{r^2} \psi(r) \right)_{\zeta=0} = - \left( \psi(0) - \left[ \zeta \int_{\zeta}^{\delta} r \varphi(r) dr \right]_{\zeta=0} \right).$$

Nach dem, was wir früher auf p. 571 fanden, ist der Klammerausdruck proportional der Grösse  $K + \psi(\delta)$ , und da  $\psi(\delta)$  jedenfalls, und nicht minder  $K$  als physikalische Constante endlich sind, ist auch  $(\zeta \int_{\zeta}^{\delta} (dr/r^2) \psi(r))_{\zeta=0}$  endlich.

Die zweite Annahme umgeht man, wenn man mit Laplace die Grenzen der Integrale, also  $\delta$  unendlich gross ansetzt. Dass das erst nach Ausführung der Rechnung geschehen kann, ist klar, während der Rechnung selbst ist man durchaus genöthigt, die Abmessungen  $\zeta, u, r, z, \delta$  alle als sehr klein zu behandeln. Aber der Vortheil, den man so erreicht, dass man nunmehr den Gauss'schen Constanten  $K_G$  und  $H_G$  auch die Bedeutung der Laplace'schen  $K_L$  und  $H_L$  beilegen kann, ist nur sehr gering anzuschlagen. Die Gauss'schen Constanten haben eine sehr einfache, an die Natur der betreffenden Flüssigkeit auf das engste gebundene Bedeutung, denn aus der Gauss'schen Darstellung des Selbstpotentials einer Flüssigkeit, aus:

$$W_1 = - (K_G \tau - \frac{1}{2} H_G s)$$

folgt, dass  $K_G$  und  $H_G$  Arbeiten darstellen. Wie man kurz sagen kann, ist  $K_G$  die Arbeit, die man leisten muss, um den

inneren Zusammenhang einer Volumeinheit Flüssigkeit als Masse aufzuheben,  $\frac{1}{2}H$  die Arbeit, die man zu leisten hat, um eine Einheit an der Oberfläche der Flüssigkeit zu zerstören, und die ganze Arbeit ist  $K_G \tau - \frac{1}{2}H_G s$ , weil die Moleküle, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit befinden, nicht von allen Seiten Anziehungen erleiden,  $\frac{1}{2}H_G s$  ist die Arbeit, die man weniger zu leisten hat, als man leisten müsste, wenn die Masse der Flüssigkeit ringsum noch von einer Schicht umgeben wäre, die es bewirkte, dass nunmehr auch die Moleküle an der Oberfläche  $s$  von allen Seiten und in ganz demselben Maasse, wie die Moleküle im Inneren der Flüssigkeit Anziehungen erlitten.

Dahingegen ist die Bedeutung der Laplace'schen Constanten eine recht zufällige und nur bedingt durch die besondere Art, wie Laplace die Gleichgewichtsbedingungen für ruhende Flüssigkeiten ausdrückte.

Man sieht nicht recht die physikalische Nothwendigkeit, der ihnen in seiner ersten Theorie von ihm beigelegten Bedeutung. Dazu kommt noch, dass die Rechnungen, namentlich bei der Ableitung der Constante  $H$  analytisch verwickelt und physikalisch infolge der nicht zu umgehenden Vernachlässigungen unübersichtlich sind.

14. Bekanntlich hat Laplace nach der ersten Theorie der Capillaritätserscheinungen noch zwei andere Theorien veröffentlicht; auch in diesen beiden tritt natürlich eine der Constante  $H$  entsprechende Grösse auf, und es ist auch hervorzuheben, dass in seiner dritten Theorie Laplace zunächst zu einer der Gauss'schen Form gleichen Darstellung dieser Grösse gelangt, aber einerseits sind auch hier die Rechnungen schwierig und nicht ohne Vernachlässigungen (die Laplace freilich als solche nicht besonders hervorhebt) durchzuführen, und andererseits hat Laplace die gewonnene Darstellung doch immer wieder auf die in seiner ersten Theorie gefundene Form reducirt.

15. Es hat nun neuerdings van der Waals umgekehrt den Laplace'schen Constanten die Bedeutung der Gauss'schen beizulegen versucht. van der Waals, dem, wie bemerkt, Gauss' geniale Untersuchungen fremd geblieben zu

sein scheinen, berechnet die potentielle Energie einer Flüssigkeit auf sich selbst, indem er dabei etwa von dem folgenden Gedankengang Gebrauch macht:

Eine isotrope Flüssigkeit zieht alle Punkte ihres Inneren in ganz gleicher Weise an, nähert sich aber ein Molecül der Oberfläche so sehr, dass seine Wirkungssphäre nicht mehr ganz innerhalb der Flüssigkeit liegt, so wird es weniger stark angegriffen. Bezeichnen wir also die bei der Bildung der Flüssigkeit verloren gegangene Energie mit  $I'$  und setzen:

$$V = A - B,$$

so ist  $A$  die Energie unter der Voraussetzung, dass alle Molecüle, die nachher das Volumen  $\tau$  der Flüssigkeit bilden, bei ihrem Zusammenstürzen, soweit ihre Wirkungsweite reicht, auch überall von Molecülen umgeben sind. Man muss sich also ausser den gegebenen Molecülen noch eine Reihe anderer sie umschliessenden Molecüle denken, die ihnen bei ihrem Zusammenstürzen folgen und auf dem gebildeten Volumen  $\tau$  eine Schicht zusammensetzen, deren Dicke mindestens so gross ist, wie die Wirkungsweite.  $B$  können wir dann als die Energie ansehen, die bei der Bildung dieser Schicht verloren geht. Im wesentlichen entspricht das genau der oben entwickelten Gauss'schen Conception, van der Waals hätte also wie Gauss finden müssen:

$$V = K_G \tau - \frac{1}{2} H_G s + \frac{1}{2} \rho^2 \int ds \int ds' \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{\psi(r)}{r^2},$$

da diese Formel ganz streng richtig ist. Statt dessen gibt er:

$$V = K_L \tau - \frac{1}{2} H_L s.$$

Das Doppelintegral in dem Gauss'schen Ausdruck kann, wie Gauss bewiesen hat, bei den besonderen Annahmen über die Molecularkräfte fortfallen, aber die Constanten  $K_G$  und  $K_L$  sind ebenso wenig wie die  $H_G$  und  $H_L$  identisch. Der erste Theil muss, wie man auch die Berechnung anstellen mag, immer in derselben Form herauskommen, denn zu seiner Ableitung bedarf es keiner Hypothesen, er gilt ganz allgemein für alle isotropen Körper und für alle möglichen Kraftgesetze, der zweite Theil lässt sich allerdings nicht ohne Zuhilfenahme gewisser Hypothesen, die bei Gauss zur Vernachlässigung des Doppelflächenintegrals führen, eruiiren. Wir

haben daher noch zuzusehen, welche Ausdrücke für  $K$  und  $H$  van der Waals hätte finden müssen, wenn er hypothetische Vernachlässigungen, wo sie nicht nöthig sind, auch nicht gemacht hätte.

16.  $K$  ist entgegengesetzt gleich der Arbeit, die man leisten muss, wenn man, während ein Molecül erhalten bleibt, die innerhalb seiner Wirkungskugel befindlichen Molecüle allein unter dem Einfluss seiner Anziehung völlig zerstreut. Am naturgemässesten wäre es nun gewesen, wenn van der Waals diese Arbeit dadurch bestimmt hätte, dass er alle Molecüle der Wirkungskugel sich radial von dem anziehenden Molecül hätte entfernen lassen. Für alle Molecüle, die von diesem gleichweit abstehen, ist diese Arbeit gleich gross, bedeutet also  $f(\xi)$  die Anziehungskraft des im Mittelpunkte der Wirkungskugel befindlichen Molecüls auf ein von ihm um  $\xi$  abstehendes Molecül und  $m$  die Masse des Molecüls, so hätten wir diese Arbeit gleich:

$$A_1 = -4\pi \int_0^{\delta} r^2 dr \int_r^{\infty} f(\xi) d\xi \cdot m \varrho,$$

wo die oberen Grenzen so gewählt sind, dass die einzelnen Integrale für sie verschwinden, wodurch man genau auf den Gauss'schen Ausdruck geführt wird. Statt dessen zerschneidet van der Waals die Wirkungskugel durch eine Aequatorebene in zwei Hälften und denkt sich jede der Hälften als starres System für sich fortgeführt. Die Arbeit ist dann das Doppelte von der, die man braucht, um eine der Hälften zu entfernen, und man würde für sie, indem man wie van der Waals die Halbkugeln in zur Verschiebungsrichtung senkrechte Scheiben zerschneidet, erhalten:

$$A_2 = -4\pi \varrho m \int_0^{\delta} dr \int_r^{\infty} \xi d\xi (\varphi(\xi) - \varphi(\sqrt{\xi^2 + \delta^2 - r^2})),$$

ein Ausdruck, der sich zwar bei van der Waals nicht findet, aber sehr leicht abgeleitet werden kann. Offenbar lässt nun van der Waals das Glied  $\varphi(\sqrt{\xi^2 + \delta^2 - r^2})$  fort. Hier ist aber diese Vernachlässigung ganz unnöthig, denn wir brauchen die Kugel, welche zerstreut werden soll, in gar

keine Beziehung zur Wirkungsweite zu bringen, sondern können darunter irgend eine Kugel verstehen. Behält man das bezeichnete Glied bei, so ist leicht zu zeigen, dass auch dieser Ausdruck mit dem Gauss'schen identisch ist. Zunächst hat man:

$$\int_r^{\infty} \xi d\xi \varphi(\sqrt{\xi^2 - r^2 + \delta^2}) = \int_{\delta}^{\infty} \xi d\xi \varphi(\xi),$$

somit: 
$$A_1 = -4\pi \rho m \int_0^{\delta} dr \int_r^{\delta} \xi d\xi \varphi(\xi),$$

also wird:

$$\frac{dA_1}{d\delta} = -4\pi \rho m \int_0^{\delta} dr (\delta \varphi(\delta)) = -4\pi \rho m \delta^2 \varphi(\delta).$$

denselben Werth hat auch  $dA_2/d\delta$ , sodass resultirt:

$$\frac{dA_1}{d\delta} = \frac{dA_2}{d\delta},$$

also, weil  $A_1$  und  $A_2$  zugleich verschwinden,  $A_1 = A_2$ . Es ist ja auch bei Centralkräften für die zu leistende Arbeit völlig gleichgültig, wie man den anziehenden Körper von dem angezogenen entfernt, ob man ihn als Ganzes oder in beliebige Theile zerschnitten fortführt, und welche Bahnen man dabei einschlägt.

Da also der Gauss'sche Ausdruck für  $K$  eine ganz allgemeine Bedeutung hat, der van der Waals'sche, auf der Laplace'schen Constante  $K$  begründete nur unter den bekannten Hypothesen über die Molecularkräfte und für die Kugeln, die an Grösse einer Wirkungskugel mindestens gleich kommen, gilt, so ist kein Zweifel, dass jener principiell vorzuziehen ist.

Was den zweiten Theil der Energie anbetrifft, so bedeutet er die Energie, die den unmittelbar auf und unter der Oberfläche befindlichen Moleculen noch zukommen würde, wenn ihre bezüglichen Wirkungssphären vollständig ausgefüllt wären.

Sei  $x$  der Abstand eines Moleculs unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche, wir schlagen um dieses Molecul eine Kugel mit dem Radius  $\delta$ . Ist nun  $\delta < x$ , so ist die Energie der

Flüssigkeit auf dieses Molecül, bis auf das Zeichen, wieder  $K_G$ , wenn aber  $\delta > x$  ist, so ist diese Energie kleiner als  $K_G$ , und was ihr jetzt an  $K_G$  fehlt, wird ausgedrückt durch die Energie des Kugelabschnitts, der ausserhalb der Flüssigkeit liegt. Wir machen die Hypothese, dass  $\delta$  so klein ist, dass die Oberfläche der Flüssigkeit, soweit sie innerhalb der Wirkungskugel liegt, als eben angesehen werden darf. Alsdann ist der Kugelabschnitt eine Kalotte, und wir haben für den an  $K_G$  fehlenden Betrag, den wir durch die Arbeit berechnen, die zu leisten ist, wenn man die Molecüle der Kalotte radial bis in die Unendlichkeit entfernt:

$$h' = 2\pi \rho m \int_x^\delta r^2 \left(1 - \frac{x}{r}\right) dr \int_r^\infty f(\xi) d\xi = 2\pi \rho m \int_x^\delta r(r-x) \varphi(r) dr,$$

$x$  kann von 0 bis  $\delta$  variiren, setzen wir die Dicke des Molecüls gleich  $dx$ , seinen mittleren Querschnitt gleich  $\omega$ , so bekommen wir für den Ausfall an Energie in Bezug auf die mit dem betrachteten Molecül auf derselben Normale gelegenen Molecüle:

$$h'' = 2\pi \rho^2 \omega \int_0^\delta dx \int_x^\delta r(r-x) \varphi(r) dr,$$

und hiernach haben wir, um die Energie der Flüssigkeit zu erhalten, von  $K_G \tau$  abzuziehen die Grösse:

$$B = \pi \rho^2 s \int_0^\delta dx \int_x^\delta r(r-x) \varphi(r) dr.$$

Hier ist nun der Factor von  $s$  gleich:

$$\pi \rho^2 \int_0^\delta dx \int_x^\delta r^2 \varphi(r) dr - \pi \rho^2 \int_0^\delta dx \int_x^\delta r x \varphi(r) dr,$$

also im wesentlichen:

$$H_G - \frac{1}{2} H_L,$$

und es wird:

$$V = K_G \tau - (H_G - \frac{1}{2} H_L) s.$$

Dass das zweite Glied mit dem entsprechenden zweiten Gliede bei Gauss nicht übereinstimmt, ist nicht zu verwundern, in der Gauss'schen Formel ist das Doppelintegral vernachlässigt, und hier sind bei der Ableitung auch verein-

fachende Annahmen gemacht. Schreibt man aber  $H_G - \frac{1}{2}H_L$  einmal in der Form:

$$\frac{1}{2}H_G + \frac{1}{2}(H_G - H_L),$$

und dann in der:  $\frac{1}{2}H_L + (H_G - H_L),$

so sieht man sofort, dass man bei der Annahme der Gauss'schen Constante eine halb so bedeutende Vernachlässigung begeht, wie bei der der Laplace'schen. Es ist also jedenfalls besser, die Gauss'sche Formel mit den Gauss'schen Constanten zu behalten. Die Ersetzung dieser Constanten durch die Laplace'schen raubt der Formel an Allgemeinheit und Genauigkeit, und man sollte sich überhaupt entschliessen, wo es auf die Darstellung der Capillaritätsconstanten ankommt, die klaren Gauss'schen Constanten zu benutzen.

Ich habe hier die Gauss'sche Theorie nur nach einer anscheinend mehr formalen Richtung verfolgt, aber die diesbezügliche Arbeit von Gauss birgt noch wahre Schätze von Untersuchungen. In einer später zu veröffentlichenden Abhandlung möchte ich hervorheben, was aus derselben für die Bedeutung der sogenannten „Zustandsgleichungen“ der Körper gewonnen werden kann. Zunächst will ich die Voraussagen der Theorie über den Einfluss der Temperatur auf die Capillaritätserscheinungen mit Hülfe der Gauss'schen Untersuchungen entwickeln und mit den Erfahrungen vergleichen.

#### IV. Ueber die specifische Wärme des Antimons und einiger Antimonverbindungen; von L. Pebal und H. Jahn.

Zur Vervollständigung der Kenntniss des sogenannten explosiven Antimons, mit dessen Untersuchung sich der eine von uns seit langer Zeit beschäftigt<sup>1)</sup>, schien auch die Ermittlung der specifischen Wärme dieser Substanz, und zwar innerhalb möglichst weit auseinander liegender Temperaturgrenzen wünschenswerth.

1) Vgl. F. Pfeifer, Lieb. Ann. 209. p. 161. 1881.

Da das explosive Antimon als wesentlichen Bestandtheil auch Chlorantimon oder Bromantimon enthält, so konnte eine Untersuchung auch dieser Substanzen, sowie des reinen Antimons auf ihre specifische Wärme nicht umgangen werden.

Im Hinblick auf den Hauptzweck dieser Untersuchung musste man sich, als obere Temperaturgrenze, auf ca. 35° C. beschränken, weil bei wenig höheren Temperaturen die Zersetzung der Chlorantimon enthaltenden Modification von selbst erfolgt.

Methode zur Bestimmung der Temperaturen.

Da ausser den höheren Temperaturen auch solche in Anwendung kommen sollten, bei welchen Quecksilber gefriert, und der Gebrauch des Luftthermometers zu den beabsichtigten zahlreichen Messungen zu umständlich gewesen wäre, so wurden die Temperaturmessungen auf galvanometrischem Wege mit Thermoströmen ausgeführt.

Die Thermokette bestand aus mit Seidenband umwickelten und gefirnisssten Bündeln von feinem Eisen- und Neusilberdraht, deren eine Löthstelle in schmelzendes Eis, die andere in das Gefäss gesenkt wurde, dessen Temperatur bestimmt werden sollte. Die Ströme wurden mit einem Meyerstein'schen, mit dickdrahtiger Rolle versehenen Spiegelgalvanometer gemessen. Um die Methode auf ihre Brauchbarkeit für unsere Zwecke zu prüfen, wurde die Proportionalität zwischen den Temperaturdifferenzen der beiden Löthstellen und den Tangenten der Ablenkungswinkel zunächst für Temperaturen untersucht, welche mit Quecksilberthermometern messbar sind.

Eine solche Versuchsreihe, bei welcher eine Löthstelle mit Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft (15° C.) umgeben war, die andere in erwärmtes Wasser von constant gehaltener Temperatur tauchte, ergab:

10. Mai 1884.

Temperatur- differenz	$\text{tg } \alpha$	$\frac{\text{tg } \alpha}{l_2 - l_1}$	Mittel
58,55° C.	0,072 993	$1,2466 \cdot 10^{-3}$	$1,2425 \cdot 10^{-3}$
58,65 „	0,072 738	$1,2402 \cdot 10^{-3}$	
58,35 „	0,072 385	$1,2407 \cdot 10^{-3}$	

Eine spätere, bei etwas kleinerer Temperaturdifferenz ausgeführte Beobachtungsreihe ergab:

$t_2 - t_1$	$\text{tg } \alpha$	$\frac{\text{tg } \alpha}{t_2 - t_1}$	Mittel
24,1° C.	0,030 391	$1,261 \cdot 10^{-3}$	$1,2464 \cdot 10^{-3}$
24,0 "	0,029 608	$1,2336 \cdot 10^{-3}$	
24,05 "	0,029 93	$1,2445 \cdot 10^{-3}$	

Um das Gesetz auch für Temperaturen unterhalb des Nullpunktes zu prüfen, wurde der eine Pol der Kette, umgeben von einer Glasröhre, in eine Kochsalz-Eismischung gesenkt, während der andere Pol sich wie bei den früheren Versuchen in Wasser von der Temperatur des Zimmers befand. Unter diesen Bedingungen erhielten wir z. B.:

12. Mai 1884

$t_2 - t_1$	$\text{tg } \alpha$	$\frac{\text{tg } \alpha}{t_2 - t_1}$	Mittel
35,95° C.	0,044 544	$1,2390 \cdot 10^{-3}$	$1,2364 \cdot 10^{-3}$
35,95 "	0,044 353	$1,2338 \cdot 10^{-3}$	

Es bedarf kaum einer ausdrücklichen Erwähnung, dass die zu den Temperaturbestimmungen benutzten Thermometer sorgfältigst untereinander verglichen waren.

Für niedere Temperaturen bis zu derjenigen der an der Luft verdampfenden festen Kohlensäure waren zur Zeit, als wir unsere Versuche anstellten, ähnliche noch nicht bekannt.<sup>1)</sup> Hierbei musste zum Vergleich das Luftthermometer benutzt werden. Als solches verwendeten wir mit geringfügigen Aenderungen einen Apparat nach der von Weinhold<sup>2)</sup>

1) Unsere Versuche wurden schon im Sommer 1884 ausgeführt. v. Wroblewski, welcher sich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigt hat, bemerkte in seiner im Januar desselben Jahres der Wiener Academie vorgelegten Notiz (Monatshefte f. Chemie 5. p. 48) nur, dass er die Angaben der von ihm benutzten thermoelectrische Messvorrichtung mit denjenigen eines Wasserstoffthermometers zwischen +100 und -130° C. verglichen habe. Inzwischen machte v. Wroblewski im März 1885 (Monatshefte 6. p. 225) eine ausführliche Mittheilung über sein dabei eingehaltenes Verfahren. Wir halten nichtsdestoweniger die Veröffentlichung unserer Versuche schon aus dem Grunde nicht für überflüssig, da unsere Thermokette aus Neusilber-Eisen bestand, während v. Wroblewski sich der Combination Neusilber-Kupfer bedient hat.

2) Weinhold, Pogg. Ann. 149. p. 186. 1873.

angegebenen Construction und zwar mit evacuirtem Druckrohr, um von der Aenderung des Atmosphärendruckes unabhängig zu sein. Die Höhe der Quecksilbersäule wurde an einer unmittelbar dahinter angebrachten Glasscala mit dem Fernrohr abgelesen.

Das Volumen und der Ausdehnungscoefficient des Thermometergefäßes wurde für Temperaturen über 0° auf gewöhnliche Weise durch Wägung der in dem ausgekochten Gefäße enthaltenen und beim Erwärmen ausfließenden Quecksilbermenge bestimmt. Das am cylindrischen Gefäße angeschmolzene Capillarrohr wurde an der Stelle, bis zu welcher es sammt dem Gefäße der zu messenden Temperatur ausgesetzt werden sollte, mit einer Marke versehen.

Der Versuch ergab für:

$p$  (Gewicht des Quecksilbers im Gefäß bis zur Marke bei  $t = 18,8^{\circ} \text{C.}$ ) = 335,1911 g

$p_1$  (Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers beim Erwärmen von  $t = 18,8^{\circ} \text{C.}$  auf  $t_1 = 86,0^{\circ} \text{C.}$ ) = 3,4109 g

Setzt man:

$S$  (spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0°) 13,5953 g

$\alpha$  (Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers) 0,000 181 5 g,

so erhält man:

$$V_t = \frac{p}{S} (1 + \alpha t) = 24,739 \text{ ccm,}$$

$$V_{t_1} = \frac{p - p_1}{S} (1 + \alpha t_1) = 24,786 \text{ ccm,}$$

und daraus den mittleren Ausdehnungscoefficienten des Glases zwischen 0 und  $86,0^{\circ} \text{C.}$ :

$$\beta = \frac{V_{t_1} - V_t}{V_t t_1 - V_t t} = 0,000 028 29^1)$$

und mithin:

$$V_0 = \frac{V_t}{1 + \beta t} = 24,726 \text{ ccm.}$$

1) Weinhold, l. c. p. 199) fand den cubischen Ausdehnungscoefficienten für leichtflüssiges Thüringer Glas zwischen 0 und  $100^{\circ}$  noch grösser:

0,000 030 5 und 0,000 035 9.

Die Temperatur der an der Luft verdampfenden festen Kohlensäure wurde für unseren Barometerstand unabhängig von dem zunächst noch unbekannten Ausdehnungscoefficienten des Glases in folgender Weise gemessen.<sup>1)</sup>

Nimmt man an, dass für solche Temperaturen das Gay-Lussac-Boyle'sche Gesetz wenigstens annähernd noch gültig ist, so hat man für das Luftthermometer, wenn  $T$  die absolute Temperatur der festen Kohlensäure;  $\mathfrak{T}$  eine bekannte Temperatur, z. B. die des schmelzenden Eises bezeichnet:

$$(1) \quad T = \frac{V_{TP}}{P \left\{ \frac{V_{\mathfrak{T}\mathfrak{P}}}{\mathfrak{T}} + \sum \frac{v_i}{i} \right\} - \sum \frac{v_i}{i}}$$

in welcher Formel  $V_{TP}$  und  $V_{\mathfrak{T}\mathfrak{P}}$  die Volumina der in dem Thermometergefäß enthaltenen Luft von den betreffenden Temperaturen und Drucken,  $v_1, v_2 \dots$  die Volumina der verschiedenen Stücke des das Gefäß mit dem Druckrohr verbindenden Capillarrohres, und endlich  $t_1, t_2 \dots, t_1, t_2 \dots$  die entsprechenden Temperaturen bezeichnen. Alle diese Größen sind direct messbar, mit Ausnahme von  $V_{TP}$ . Dieses lässt sich aber ohne die Kenntniss von  $T$  und des Ausdehnungscoefficienten des Glases aus  $V_{\mathfrak{T}}$  berechnen, wenn man die Verkürzung eines Glasstabes derselben Glassorte, aus welcher das Thermometergefäß besteht, beim Abkühlen von der Temperatur  $\mathfrak{T}$  auf  $T$  bestimmt hat. Diese Verkürzung für die Längeneinheit sei gleich:  $A$ ,

dann ist:

$$V_T = V_{\mathfrak{T}}(1 - 3A).$$

Unser Verfahren zur Messung dieser Verkürzung war folgendes:

1) Die Angaben über die Temperatur der festen Kohlensäure beziehen sich durchweg auf Atmosphärendrucke, welche in Graz sehr selten oder gar nie vorkommen. Regnault (Mém. de l'Acad. des sciences. 26. p. 626. 1862 gibt sie zu  $-78,2^\circ$  für 760 mm an. In seiner Originalabhandlung (Ann. de chim. et de phys. (3) 26. p. 257. 1849) ist für diese Bestimmung ein etwas höherer Druck, nämlich 775,13 und 774,80 mm angegeben.

Ein Glasrohr wurde an beiden Enden zu kurzen Capillarröhrchen ausgezogen, und die abgebrochenen Enden der letzteren wurden zu kleinen Knöpfchen zusammengeschmolzen. Dieser Glasstab wurde in der Mitte des innersten von drei ihn umgebenden concentrischen Blechcylindern so befestigt, dass oben und unten nur ganz kurze Stückchen desselben hervorragten. Zwischen dem innersten und den mittleren Blechcylinder befand sich eine abgeschlossene Luftschicht. Um dem Stab seiner ganzen Länge nach gleichmässig die gewünschte Temperatur zu ertheilen, wurde das eine mal der innere und der äussere Raum mit Stücken von reinem Eis angefüllt. Das durch Schmelzen desselben gebildete Wasser liess man abtropfen. Das andere mal wurde der äussere Raum mit einer Kochsalz-Eismischung angefüllt, der Stab selbst aber mit zusammengestampfter, aus 8 kg flüssiger Kohlensäure dargestellter, fester Kohlensäure umgeben.

Neben den so hergerichteten, senkrecht auf einem starken eisernen Dreifuss fest aufgestellten Apparat wurde ein auf Silber in ganze Millimeter getheilter Normalmaassstab aus Messing (von Starke und Kammerer in Wien) so aufgehängt, dass man, ohne das Ocular des Fernrohres zu verschieben, durch Drehung des letzteren um die Kathetometeraxe abwechselnd die Enden des Glasstabes und die Scala auf eine Distanz von ungefähr 25 cm von dem Objectiv, also unter starker Vergrösserung, beobachten konnte. Der horizontale Faden wurde scharf auf Berührung mit der Curve der Kröpfchen eingestellt. Die Bruchtheile von Millimetern wurden durch mikrometrische Verschiebung des Fadenkreuzes im Ocular des Fernrohres an einer Trommel gemessen. Um die unvermeidlichen, durch Temperatur- und Gewichtsänderungen bewirkten kleinen Verschiebungen des Apparates und die daraus entspringenden Fehler zu compensiren, wurden die Ablesungen abwechselnd oben und unten unter Beobachtung aller für Kathetometermessungen geltenden Regeln vorgenommen.

Je zehn solcher Ablesungen ergaben für die Länge des Stabes:

I. bei 0° C.		II. bei der Temp. der verdampft. CO <sub>2</sub>	
Länge des Stabes		Länge des Stabes	
97,5924	Temp. d. Scala 20,4° C.	0,2501	Temp. d. Scala 19,4° C. Barometerstd. 732 mm
0,2712		97,5127	
97,5924		0,2490	
0,2699		97,5126	
97,5892		0,2420	
0,2672		97,5093	
97,5910		0,2414	
0,2691		97,5086	
97,5903	Temp. d. Scala 20,4° C.	0,2396	Temp. d. Scala 19,4° C. Barometerstd. 732 mm
0,2669		97,5061	
Mittel: 97,3216		Mittel: 97,2654	

Reducirt man die Ablesungen II. auf die bei den zuerst angeführten Messungen beobachtete Temperatur der Scala, so erhält man für die Länge des Stabes in fester Kohlensäure den Werth: 97,2636 cm,

wenn man für den linearen Ausdehnungscoëfficienten des Messings den Werth: 0,000 019 06 annimmt.

Die Verkürzung des Stabes bei der Abkühlung von 0° C. auf die Temperatur der verdampfenden festen Kohlensäure beträgt also: 0,0582 cm.

Daraus ergibt sich die Verkürzung für die Längeneinheit:  $A = 0,000\ 598\ 02$ .

Es wurde nun in zwei Versuchen die Temperatur der festen Kohlensäure bestimmt und zugleich bei dem zweiten Versuche eine galvanometrische Messung ausgeführt, wobei die eine Löthstelle der Thermokette mit dem Luftthermometer zusammen mit fester Kohlensäure, die andere mit schmelzendem Eis umgeben war. Die feste Kohlensäure wurde in einem weiten Glasrohre um das Thermometergefäß und die durch ein dünnes Glasröhrchen vor der unmittelbaren Berührung mit der Kohlensäure geschützte Löthstelle der Kette zusammengestampft. Das weite Glasrohr war durch Baumwolle von einem dasselbe umgebenden Glascyliner getrennt, und dieser stand in einem Kübel mit Kochsalz-Eismischung. Auf die ganze mit einer Kautschukmembran bedeckte Vorrichtung wurde noch Kochsalz-Eismischung aufgehäuft. So gelang es, die Temperatur des Thermometers durch mehr als eine Stunde constant zu erhalten.

Der Versuch ergab:

Thermometer in schmelzendem Eis

$$\begin{array}{l|l} \bar{x} = 273^{\circ} & \sum v = 1,713 \text{ cem} \\ V_{\bar{x}} = 24,726 \text{ cem} & t = 284,8^{\circ} \\ \bar{\beta} = 790,50 \text{ mm} & \end{array}$$

Daraus berechnet sich für dieses Thermometer und dieselbe Luftmasse die Constante:

$$\frac{V_{\bar{x}}}{\bar{x}} + \sum \frac{v}{t} = 0,96587.$$

Thermometer in fester Kohlensäure

$$\begin{array}{l|l|l} V_T = V_{\bar{x}} (1 - 3 A) = 24,692 \text{ cem.} & & \\ v_1 = 1,5393 & t_1 = 284,9^{\circ} & t_1 = 285,0^{\circ} \\ v_2 = 0,1256 & t_2 = 282,9 & t_2 = 282,5 \\ v_3 = 0,0457 & t_3 = 253,0 & t_3 = 253,0 \\ P = 528,4 \text{ mm} & P = 528,7 \text{ mm} & \\ \sum \frac{v}{t} = 0,00603 & \sum \frac{v}{t} = 0,00603 & \end{array}$$

Somit nach Formel (1):

$$T = 193,60^{\circ} \text{ oder } -79,40^{\circ} \text{ C.} \quad | \quad T = 193,7^{\circ} \text{ oder } -79,3^{\circ} \text{ C.}$$

Barometerstand:

$$\begin{array}{l|l} 742,35 \text{ mm} & 743,12 \text{ mm}^1) \\ \text{tg } \alpha = & 0,10250 \end{array}$$

Wie schon in der Anmerkung auf p. 588 angegeben wurde, hatte Regnault  $T = -78,2^{\circ} \text{ C.}$  für einen Atmosphärendruck von 775 mm gefunden.

Zur Bestimmung der Tangente des Ablenkungswinkels für eine näher an  $0^{\circ} \text{ C.}$  liegende Temperatur wurde der eine Pol der Thermokette mit einem Quecksilberthermometer zusammen, umgeben von einem unten geschlossenen und mit Baumwolle verstopften Glasrohr, in ein grosses mit Kochsalz-Eismischung beschicktes Gefäss gebracht. Dabei wurde beobachtet:

$$T_1 = -20,05^{\circ} \text{ C.} \quad \text{tg } \alpha = 0,025722.$$

Aus der für die feste Kohlensäure beobachteten Tem-

1) Der Barometerstand war bei diesen Messungen nur um ca. 10 mm höher, als bei der Bestimmung von  $A$ . Ist aber dieser Druckunterschied schon von geringem Einfluss auf die Temperatur der Kohlensäure, so ist der Einfluss dieses Temperaturunterschiedes auf die Verkürzung des Glasstabes geradezu verschwindend.

peratur und den für diese und die Temperatur der Kochsalz-Eismischung gefundenen Tangenten berechnet sich für die letztere:

$$T_1 = -79,35 \frac{0,025\ 722}{0,10250} = -19,91^\circ \text{ C};$$

umgekehrt für die feste Kohlensäure:

$$T = -20,05 \frac{0,10250}{0,025\ 722} = -79,90^\circ \text{ C}.$$

und ferner für:

$t_2 - t_1$	$\text{tg } \alpha$	$\frac{\text{tg } \alpha}{t_2 - t_1}$
79,35° C.	0,102 50	$1,2917 \cdot 10^{-3} 1)$
20,05 "	0,025 722	$1,2829 \cdot 10^{-3}$

Würde man nun die letzte Zahl zur Berechnung der Temperatur der festen Kohlensäure benutzen, so würde man dieselbe um  $0,55^\circ \text{ C}$ . zu tief finden, — ein Fehler, welcher die Bestimmung der spezifischen Wärme nicht mehr beeinflusst, als die sonstigen unvermeidlichen Beobachtungsfehler.<sup>2)</sup>

Die Aichung des Galvanometers und zugleich die der Thermokette wurde häufig gelegentlich der Bestimmung der spezifischen Wärme bei niederen Temperaturen von etwa  $-20^\circ \text{ C}$ . wiederholt, indem man in das in der Kältemischung befindliche, die Substanz enthaltende Glasrohr zugleich ein Thermometer und den einen Pol der Thermokette brachte; die beobachteten Aenderungen waren jedoch, solange an der Thermokette keine Veränderungen vorgenommen wurden, sehr geringe, wie folgende Beispiele zeigen:

	Tangente für $1^\circ \text{ C}$ .
6. Juni 1884	$1,2634 \cdot 10^{-3}$
7. " "	$1,2522 \cdot 10^{-3}$
8. " "	$1,2665 \cdot 10^{-3}$

1) Diese Zahlen sind nicht vergleichbar mit den eingangs gefundenen, weil inzwischen an der Thermokette eine Reparatur vorgenommen werden musste.

2) Vollständige Proportionalität zwischen Stromstärke und Temperaturdifferenz konnte wahrscheinlich aus dem Grunde nicht erzielt werden, weil der Widerstand in dem verfügbaren Galvanometer zu klein war, um den Einfluss der durch die starke Abkühlung bedingten Widerstandsänderung in dem zur Lötstelle führenden Drahtbündel verschwinden zu machen. — Vgl. v. Wroblewski, Wied. Ann. 26. p. 27. 1885.

Nach einer neuerdings an der Thermokette vorgenommenen Reparatur:

	Tangente für 1° C.
30. Juni 1884	1,1176 · 10 <sup>-3</sup>
2. Juli "	1,1114 · 10 <sup>-3</sup>
4. " "	1,1122 · 10 <sup>-3</sup>

Calorimetrische Messungen.

Die Wärmemessungen wurden sämtlich mit dem Bunsen'schen Eiscalorimeter ausgeführt, und zwar benutzte man im wesentlichen die von Than, sowie von Schuller und Wartha angegebene Anordnung. Das Calorimeter befand sich in einem cylinderförmigen, mit destillirtem Wasser gefüllten Blechgefäße, an dessen innerer Wandung ein Eiscylinder gebildet war. Das Blechgefäß seinerseits stand in einem geräumigen mit Filz überzogenen und am Boden mit einem etwas nach aufwärts gebogenen Abflussrohr versehenen Kübel, welcher mit reinem Eis angefüllt wurde. Auf diese Weise wurde ein so regelmässiges Einsaugen, beziehungsweise Austreten des Quecksilbers erzielt, dass die Differenzen der vor und nach dem Wärmeausgleiche in halben Stunden eingesaugten oder ausgetretenen Quecksilbermengen höchstens 1,5 mg betrugen.

Das Eis in dem Kübel wurde täglich einige Stunden vor Beginn der Beobachtungen zusammengestossen und das fehlende durch Eis ersetzt, welches durch mehrere Stunden in Wasser gelegen hatte.

Die Menge des im Calorimeter abgeschmolzenen oder sich bildenden Eises wurde durch Wägung des eingesaugten oder ausgetretenen Quecksilbers bestimmt. Um die durch die spontane Eisschmelzung oder -bildung im Calorimeter bedingte Correctur zu ermitteln, wurden die Versuche in der Weise ausgeführt, dass 1½ bis 2 Stunden, in Intervallen von ½ Stunden, vor dem Einbringen der jeweiligen Substanz in das Calorimeter mit den Wägungen begonnen wurde. Ebenso wurden die Wägungen noch eine Stunde lang, nachdem die eingebrachte Substanz ihre Wärme abgegeben hatte, fortgesetzt und das Mittel der so erhaltenen Zahlen als Correctur in Rechnung gebracht. Zum Wärmeausgleich wurde das Calorimeter jedesmal eine Stunde lang sich selbst

überlassen. Für Temperaturen unter  $0^{\circ}\text{C}$ . wurde das Aufnahmegefäß mit Weingeist gefüllt.

Die Capillare des Calorimeters tauchte stets bis zu derselben Tiefe in ein kleines Quecksilbergefäß ein. Zu dem Ende wurde letzteres auf ein mittelst einer Schraube leicht verstellbares Tellerstativ gestellt und soweit gehoben oder gesenkt, bis die feine Spitze eines an der Capillare befestigten Eisenstiftes gerade die Oberfläche des Quecksilbers berührte.

Die zur Untersuchung kommenden Substanzen wurden stets zusammen mit dem einen Pole der Thermokette in einem etwa 20 cm langen Glasrohr, welches von einem zweiten fest mit ihm verbundenen Glasrohre umgeben war, auf die gewünschte constante Temperatur gebracht. Um dieser Vorrichtung gleichmässig eine Temperatur von ca.  $-21^{\circ}\text{C}$ . zu ertheilen, wurde sie in ein mit Weingeist gefülltes, in der Kältemischung befindliches Glasrohr eingesenkt und mit Kältemischung bedeckt. Zum Zwecke der Abkühlung der Substanz mit fester Kohlensäure wurden diese Röhren mit der Substanz und dem Pole der Thermokette zunächst durch einige Zeit in die Kochsalz-Eismischung gesteckt, sodann in dem schon p. 590 beschriebenen durch die Kältemischung vor zu rascher Wärmezufuhr geschützten Apparat mit fester Kohlensäure umgeben und endlich mit der Kältemischung mindestens 10 cm hoch bedeckt, um auch die Zuleitung der Wärme durch den Strang der Thermokette möglichst zu vermindern. Nach einer Stunde etwa wurde das Galvanometer von fünf zu fünf Minuten beobachtet und erst, wenn dieses durch 20 bis 30 Minuten eine constante Temperatur anzeigte, wurde die Substanz in das Calorimeter geworfen.

Die so erzielte Temperatur war zumeist einige Grade höher, als die der festen Kohlensäure selbst, weil wir bei diesen Versuchen nicht über eine so grosse Menge fester Kohlensäure verfügen konnten, um auch den zur Löthstelle führenden Drahtstrang ausserhalb der Glasröhre mit derselben zu umgeben und so die Wärmezufuhr von aussen ganz zu verhindern.

Constante Temperaturen von ca.  $33^{\circ}\text{C}$ . stellte man mit Aetherdampf in der Weise her, dass der aus dem Thermo-

stat  
den

Erw  
pun  
Cal  
sten  
verl  
Sub  
schl  
weis

zieh  
dure  
zu  
zieh  
men

pera

silbe

zung  
eing

P

11,44

11,44

11,44

11,44

11,44

11,44

steten austretende Dampf condensirt und immer wieder in den Kochapparat zurückgeführt wurde.

Der Kübel mit der Kältemischung, beziehungsweise der Erwärmungsapparat für die Versuche oberhalb des Schmelzpunktes des Eises befand sich in unmittelbarer Nähe des Calorimeters, sodass die Einführung der Substanz zwei, höchstens drei Stunden in Anspruch nahm. Ein merklicher Wärmeverlust war dabei um so weniger zu fürchten, als das die Substanz enthaltende Rohr durch die es umgebende, abgeschlossene Luftschicht vor rascher Wärmezufuhr, beziehungsweise Wärmeabgabe geschützt war.

Den Logarithmus der Anzahl der abgegebenen, beziehungsweise aufgenommenen Wärmeeinheiten erhält man durch Addition von: 1,812 199

zu dem Logarithmus der in Grammen ausgedrückten, beziehungsweise eingesaugten oder ausgetretenen Quecksilbermenge.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

$P$  das Gewicht der Substanz;

$T$  die auf galvanometrischem Wege ermittelte Temperatur.

$\pm H$  die ausgetretene, beziehungsweise eingesaugte Quecksilbermenge.

$\pm h$  die infolge der spontanen Eisbildung oder Schmelzung im Calorimeter während 30 Minuten ausgetretene oder eingesaugte Quecksilbermenge;

$\pm J$  die corrigirte Quecksilbermenge;

$C$  die aus  $J$  berechnete Menge der Wärmeeinheiten;

$W$  die für ein Gramm und  $1^\circ\text{C}$ . berechnete Wärmemenge.

Reines Antimon.

$P$	$T$	$H$	$h$	$J$	$C$	$W$	Mittel
11,4442	+33,23° C.	-0,3046	-0,0069	-0,2908	18,871	0,0496	0,0495
11,4442	+33,74	-0,3063	-0,0084	-0,2937	19,059	0,0494	
11,4464	-21,19	+0,1538	-0,0144	+0,1825	11,843	0,0488	0,0486
11,4450	-21,47	+0,1528	-0,0131	+0,1789	11,61	0,0484	
11,4448	-75,86	+0,6323	-0,0134	+0,6590	42,765	0,0493	0,0496
11,4452	-76,58	+0,6501	-0,0119	+0,6740	43,738	0,0499	

Aus den Zahlen der letzten Columne ist die mittlere spezifische Wärme zwischen der Temperatur der festen Kohlensäure und derjenigen der Kältemischung (Temperatur und Wärmemenge positiv gesetzt) berechnet nach der Formel:

$$\gamma = \frac{W_2 T_2 - W_1 T_1}{T_2 - T_1},$$

worin  $W_2$  die spezifische Wärme zwischen  $0^\circ$  und der Temperatur der Kohlensäure  $T_2$ ,  $W_1$  die spezifische Wärme zwischen  $0^\circ$  und der Temperatur der Kältemischung  $T_1$  bedeutet.

Somit ergibt sich die spezifische Wärme des reinen Antimons zwischen:

+ 33	und	$0^\circ$	0,0495
0	"	- 21	0,0486
- 21	"	- 76	0,0499

Der erstere Werth ist in vollkommener Uebereinstimmung mit der von Bunsen angegebenen Zahl, während Kopp und Regnault die spezifische Wärme des Antimons bekanntlich etwas höher, nämlich zu:

0,0520, beziehungsweise 0,0508

bestimmt haben.

Nimmt man für das Atomgewicht des Antimons rund den Werth:

121

an, so berechnet sich die Atomwärme des Antimons zu:

5,99	zwischen	+ 33	und	$0^\circ$	C.
5,88	"	0	"	- 21	
6,04	"	- 21	"	- 76	

Bemerkenswerth ist die Erscheinung, welche wir auch bei den alsbald zu besprechenden Versuchen mit Chlor- und Bromantimon beobachtet haben, dass die spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen eine Steigerung erfährt, welche kaum auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sein dürfte.

#### Antimontrichlorid.

Das reine Antimonchlorid wurde in ein gewogenes Röhrchen überdestillirt, welches durch einen Glasstöpsel dicht verschlossen werden konnte. Nachdem die Versuche mit dem gefüllten Röhrchen beendet waren, wurde dasselbe entleert, sorgfältig gereinigt und die von demselben herrührende Wärmeaufnahme, beziehungsweise Abgabe bestimmt.

Versuche im Aetherdampf.

P	T	H	h	J	C
Röhrchen + Antimonchlorid					
15,3937	+33,48° C.	-1,1749	-0,0082	-1,1588	75,198
15,3937	+33,33	-1,1451	-0,0093	-1,1451	74,31
leeres Röhrchen					
7,7936	+33,51	-0,7449	-0,0091	-0,7268	47,164
7,7936	+33,58	-0,7409	-0,0080	-0,7249	47,042

Berechnet man die abgegebene Wärmemenge für die Temperatur von 33,43° C., so erhält man:

	C	
	I	II
Röhrchen + Antimon . .	75,189	74,533
leeres Röhrchen . . . .	47,051	46,832

Dem leeren Röhrchen entspricht also im Mittel der beiden Versuche eine Wärmeabgabe von:

46,942 Cal.,

mithin beträgt die von den 7,6001 g Antimonchlorid abgegebene Wärmemenge:

28,256, resp. 27,591 Cal.,

und endlich die einem Gramm der Substanz und 1° C. entsprechende Wärmeabgabe:

0,111, resp. 0,109,

also im Mittel: 0,110.

Versuche in der Kältemischung.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
Röhrchen + Antimonchlorid							
17,5314	-21,62° C.	+0,7614	-0,0119	+0,7852	50,954		
17,5314	-21,29	+0,7484	-0,0120	+0,7724	50,124		
leeres Röhrchen							
8,9293	-21,61	+0,4716	-0,0122	+0,4960	32,187		
8,9293	-21,34	+0,4693	-0,0117	+0,4926	31,966		
Antimonchlorid							
8,6021	-21,62	—	—	—	18,659	0,1003	0,100
8,6021	-21,62	—	—	—	18,606	0,1000	

Die unter C und W für das reine Antimonchlorid angeführten Zahlen sind ganz in der soeben besprochenen Weise berechnet worden.

## Versuche in fester Kohlensäure.

P	T	H	k	J	C	W	Mittel
Röhrchen + Antimonchlorid							
a) 15,3986	-76,26° C.	+2,3880	-0,0106	+2,2591	153,09		
b) 17,5814	-78,13	+2,7176	-0,0119	+2,7414	177,89		
leeres Röhrchen							
a) 7,7904	-71,97	+1,3302	-0,0096	+1,3494	87,566		
b) 8,9293	-77,22	+1,6716	-0,0106	+1,6928	109,86		
Antimonchlorid							
a) 7,6032	-76,26	—	—	—	60,30	0,104	0,102
b) 8,6021	-78,13	—	—	—	66,74	0,0993	

Die Versuche a) und b) sind mit zwei verschiedenen Röhren und Füllungen ausgeführt worden.

Gemäss diesen Beobachtungen beträgt die spezifische Wärme des Antimonchlorides zwischen:

+ 33 und	0° C.	0,110
0 "	- 21	0,100
- 21 "	- 77	0,102

Aus diesen Zahlen ergeben sich für die Atomwärme des Chlors, das Atomgewicht des Antimons zu 121 angenommen, die Werthe:

zwischen	+ 33 und	0° C.	6,345
"	0 "	- 21	5,62
"	- 21 "	- 77	5,72

Der erstere Werth ist etwas höher, als der gewöhnlich angenommene: 5,95,

welcher bekanntlich aus den Regnault'schen Daten über die spezifische Wärme des Chlorbleies, resp. des Bleies hergeleitet ist.

## Antimontribromid.

Die Versuche mit dem Antimontribromid wurden ganz in derselben Weise angestellt, wie die soeben angeführten mit dem Antimonchlorid.

Im Aetherdampf.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
Röhrchen + Antimontribromid							
19,0734	33,42° C.	-1,1512	-0,0091	-1,1330	73,53		
19,0734	33,50	-1,1557	-0,0075	-1,1407	73,853		
leeres Röhrchen							
7,7936	33,51	-0,7449	-0,0091	-0,7267	47,164		
7,7936	33,58	-0,7409	-0,0080	-0,7249	47,042		
Antimonbromid							
11,2789	+33,42	—	—	—	26,59	0,0707	0,0709
11,2798	+33,42	—	—	—	26,74	0,0711	

Versuche in der Kältemischung.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
Röhrchen + Antimontribromid							
18,7138	-21,43° C.	+0,6102	-0,0104	+0,6310	40,947		
18,7138	-21,39	+0,6135	-0,0098	+0,6332	41,09		
leeres Röhrchen							
8,7848	-21,42	+0,3806	-0,0106	+0,4018	26,074		
8,7848	-21,09	+0,3749	-0,0098	+0,3946	25,691		
Antimontribromid							
11,3910	-21,43	—	—	—	14,863	0,0609	0,0613
11,3910	-21,43	—	—	—	15,063	0,0616	

Versuche in fester Kohlensäure.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
Röhrchen + Antimontribromid							
18,7137	-79,89° C.	+2,2255	-0,0099	+2,2453	145,70		
18,7137	-78,22	+2,1792	-0,0082	+2,1955	142,47		
leeres Röhrchen							
7,3227	-78,82	+1,3197	-0,0094	+1,3384	86,853		
Antimontribromid							
11,3910	-79,89	—	—	—	57,66	0,0633	0,0633
11,3910	-79,89	—	—	—	57,48	0,0632	

Diesen Beobachtungen gemäss beträgt die specifische Wärme des Antimontribromides:

zwischen	+ 33	und	0° C.	0,0709
"	0	"	- 21	0,0613
"	- 21	"	- 80	0,0640

Für die Atomwärme des Broms berechnen sich, unter Zugrundelegung der oben angeführten Werthe für die Atomwärme des Antimons, die Zahlen:

zwischen	+ 33	und	0° C.	6,52
"	0	"	- 21	5,40
"	- 21	"	- 80	5,67

Es stimmen diese Werthe in vollkommen befriedigender Weise mit den oben angeführten Werthen für die Atomwärme des Chlors überein, sodass die vielfachen Analogien zwischen den beiden Halogenelementen sich auch in dieser Beziehung ausprägen.

Ferner ist der von uns für die Atomwärme des Broms gefundene Werth vollkommen identisch mit dem aus den Regnault'schen Daten über die spezifische Wärme des Bleibromides, resp. des Bleies berechneten.

#### Explosives Antimon.

Bekanntlich scheiden sich bei der Electrolyse von Antimontrichlorid und Antimontribromid an der Kathode eigenthümliche Verbindungen des Antimons mit dem ursprünglichen Electrolyten aus, welche man gemeinhin explosives Antimon nennt. Diese Verbindungen sind von nicht ganz constanter Zusammensetzung: die Menge des von dem Antimon aufgenommenen Chlorides oder Bromides wechselt mit der Concentration der der Electrolyse unterworfenen Lösung.

Zu den folgenden Messungen wurden durch Electrolyse um Platindraht gebildete Stangen verwendet, und zwar:

a) Stangen, welche aus Lösungen von 22 Gewichtstheilen  $\text{SbCl}_3$ , 11 Theilen  $\text{HCl}$  und 67 Theilen  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschieden waren. Sie bestanden aus 94 Proc. Sb und 6 Proc.  $\text{SbCl}_3$  mit Spuren von  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

b) Eine Stange, ausgeschieden aus einer Lösung von  $\text{SbBr}_3$  und wässrigem  $\text{HBr}$ . Sie enthielt nach einer von Hrn. Popper ausgeführten Bestimmung 89 Procent metallisches Antimon.

Da der Platindraht nicht entfernt werden kann, ohne die Stange zu zerbrechen, so musste der auf denselben entfallende Antheil der abgegebenen Wärme von der gesammten Wärme in Abzug gebracht werden. Die mittlere spezifische Wärme des Platins wurde nach der von Violle<sup>1)</sup> aufgestellten Formel:

1) Violle, Fortschritte der Physik. 33. p. 778. 1877.

$$C_t = 0,0317 + 0,000\,006\,t$$

berechnet, und zwar für die Temperaturen zwischen:

+33	und	0° C. mit	0,0319
0	"	-20	" 0,0316
0	"	-75	" 0,0313

Explosives Antimon aus Antimontrichlorid.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
In Aetherdampf (Pebal, Juni 1883).							
A. Explos. Antimon + Röhren.							
5,8740 Sb							
0,2525 Pt	+33,65	-1,8640	-0,0013	1,8615	—	—	
"	"	-1,8530	-0,0085	1,8360	—	—	
"	"	-1,8570	-0,0067	1,8435	—	—	
		a Mittel	1,8470	—	—	—	
Leeres Röhren							
	"	-1,6850	-0,0078	1,6693	—	—	
	"	-1,6922	-0,0081	1,6759	—	—	
		b Mittel	1,6726	Sb + Pt	Pt		
		a - b	0,1746	11,33	-0,27	0,0559	
B. Explos. Antimon + Röhren.							
5,8770 Sb							
0,2175 Pt	+33,90	-1,8785	-0,0142	1,8501	—		
"	"	-1,8642	-0,0060	1,8522	—		
		a Mittel	1,8511	—			0,05585
Leeres Röhren							
	"	-1,6873	-0,0041	1,6790	—		
	"	-1,6860	-0,0056	1,6747	—		
	"	-1,7146	-0,0198	1,6750	—		
		b Mittel	1,6762	—			
		a - b	0,1749	11,35	-0,23	0,0558	
In der Kältemischung.							
(Pebal, Februar 1883).							
C. Explos. Antimon.							
7,4800 Sb							
0,9146 Pt	-21,2	+0,2090	+0,0366	0,1358	8,812—0,610	0,0517	
"	-20,4	+0,2370	+0,0533	0,1303	8,397—0,590	0,0512	0,0516
"	-21,3	+0,2260	+0,0495	0,1370	8,890—0,616	0,0519	
D. Explos. Antimon.							
3,6960 Sb							
0,1595 Pt	-20,84	-0,0033	-0,0331	0,0629	4,082—0,105	0,0516	0,0516
In fester Kohlensäure.							
"	-75,17	+0,1684	-0,0346	0,2375	15,412—0,375	0,0539	0,0540
"	-75,10	+0,1607	-0,0381	0,2369	15,373—0,374	0,0540	

Die spezifische Wärme des explosiven Antimons ist demnach:

zwischen	+33	und	0° C.	0,0559
"	0	"	-21	0,0516
"	-21	"	-75	0,0540

In der vorstehenden Tabelle gibt unter *P* die mit Sb bezeichnete Zahl das Gewicht des explosiven Antimons; die mit Pt bezeichnete das Gewicht des eingeschlossenen Platindrahtes an; ebenso gibt unter *C* die mit Sb + Pt überschriebene Zahl die Totalmenge der abgegebenen, resp. aufgenommenen Wärme, die mit Pt überschriebene die von dem Platin allein herrührende Wärme an.

Die Angaben unter *A*, *B* und *C* sind Messungen entnommen, welche der eine von uns im Jahre vorher ausgeführt hatte. Die Stangen *A* und *B* sind gleichzeitig durch denselben Strom in getrennten Zellen abgeschieden worden.<sup>1)</sup>

Wenn nun auch hier die Bestandtheile des explosiven Antimons (metallisches Antimon und Chlorantimon) mit ihren specifischen Wärmen in die Verbindung eintreten, so muss:

$$W_3 = \frac{W_1 a + W_2 b}{100}$$

sein, wenn:

$W_1$  die specifische Wärme des Antimons,

$W_2$  " " " " Chlorantimons,

$W_3$  " " " " explosiven Antimons,

*a* den Procentgehalt des explosiven Antimons an metallischem Antimon,

*b* den Procentgehalt des explosiven Antimons an Chlorantimon bezeichnet.

Diese Voraussetzung trifft allerdings nicht vollkommen zu, wie ein Vergleich der berechneten und der direct gefundenen Zahlen ergibt:

1) Die während einer ganzen Reihe von Versuchen vollkommen constante Temperatur von z. B. 33,65° C. im Thermostaten wurde durch eine einfache Vorrichtung zur Regulirung des Druckes für den Aetherdampf erzielt.

und  
als d  
dadu  
von  
eine  
timon  
und  
oder  
cifisc  
leicht  
und  
Sorge  
den  
Zweck  
setzun  
chen  
zur E  
ergab

P

3,6961  
0,1595

4,4147  
0,1329

Specifiche Wärme.			
		berechnet	gefunden
+33 bis 0°		0,0531	0,0559
0 „ -21°		0,0506	0,0516
-21 „ -75		0,0530	0,0540

und zwar sind die gefundenen Werthe ausnahmslos grösser, als die berechneten. Diese Erscheinung erklärt sich jedoch dadurch, dass das explosive Antimon stets geringe Mengen von Wasser enthält, dessen sehr grosse spezifische Wärme eine Steigerung der spezifischen Wärme des explosiven Antimons zur Folge haben muss. Der Beweis, dass Antimon und Chlorantimon sich zu explosivem Antimon vereinigen oder aus letzterem entstehen, ohne dass die betreffenden spezifischen Wärmen eine Aenderung erfahren, lässt sich aber leicht exact führen, wenn man die spezifische Wärme vor und nach der Zersetzung misst, wobei selbstverständlich Sorge getragen werden muss, dass bei der Explosion von den Zersetzungsproducten nichts verloren geht. Zu dem Zweck wurden Stangen von der angegebenen Zusammensetzung, durch federnde Platinspiralen fixirt, in Glasröhrchen dicht eingeschlossen und durch Erhitzen der Röhrchen zur Explosion gebracht. Die damit angestellten Versuche ergaben folgende Zahlen.

P	T	H	h	J	C	W nach der Zersetzung	W <sub>0</sub> vor der Zersetzung
Im Aetherdampf. Röhrchen + Substanz.							
3,6961 Sb 0,1595 Pt	+34,85°C.	-0,8594	-0,0375	-0,7845	50,909		
		leeres Röhrchen.					
	+34,85	-0,7427	-0,0353	-0,6721	43,615		
	+34,85	—	—	—	7,294		
					-0,177 für Pt	0,0553	0,0559
In der Kältemischung. Röhrchen + Substanz.							
4,4147 Sb 0,1329 Pt	-21,04°C.	+0,4304	-0,0337	+0,4973	32,304		
		leeres Röhrchen.					
	-20,64	+0,3456	-0,0342	+0,4160	26,865		
	-20,64	—	—	—	4,824		
					-0,087 für Pt	0,0520	0,0516

P	T	H	h	J	C	W nach der Zersetzung	W <sub>0</sub> vor der Zersetzung
In fester Kohlensäure. Röhrchen + Substanz.							
4,4147 Sb 0,1329 Pt	-76,80°C.	+1,6841	-0,0335	+1,7510	113,62		
leeres Röhrchen.							
	-75,85	+1,3741	-0,0364	+1,4469	93,89		
	-76,80	—	—	—	18,550		
					-0,319 für Pt	0,0538	0,0540

## Explosives Antimon aus Antimontribromid.

<i>P</i>	<i>T</i>	<i>H</i>	<i>h</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>W</i>	Mittel
Im Aetherdampf.							
5,1798 Sb 0,2606 Pt	+33,51°C.	-0,1775	-0,0078	-0,1620	10,513 -0,275	0,0589	0,0588
	+33,90	-0,1776	-0,0075	-0,1627	10,558 -0,276	0,0586	
In der Kältemischung.							
5,1825 Sb 0,2606 Pt	-21,02°C.	+0,0805	-0,0107	+0,1019	6,613 -0,173	0,0563	0,0565
5,1818 Sb 0,2606 Pt	-20,08	+0,0749	-0,0111	+0,0980	6,360 -0,165	0,0567	
In fester Kohlensäure.							
5,1809 Sb 0,2606 Pt	-71,08°C.	+0,3471	-0,0106	+0,3683	23,901 -0,579	0,0603	0,0603
5,1806 Sb 0,2606 Pt	-71,54	+0,3497	-0,0103	+0,3702	24,023 -0,591	0,0602	

Daraus folgen für die spezifische Wärme des explosiven Antimons die Werthe:

zwischen +33 und 0° C.	0,0588
" 0 " -21	0,0565
" -21 " -71	0,0619

Eine Untersuchung dieser Modification des explosiven Antimons auf die Unveränderlichkeit der specifischen Wärmen seiner Bestandtheile schien uns nach den Erfahrungen mit der ersteren Modification überflüssig.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Zahlen zusammengestellt.

Temp.- Intervalle <sup>1)</sup>	Metallisches Antimon		Antimon- trichlorid		Antimon- tribromid		Brom	
	Sp. W.	At. W.	Sp. W.	At. W.	Sp. W.	At. W.	Sp. W.	At. W.
+33°; 0°	0,0495	5,99	0,110	6,34	0,0709	6,52		
0°; -20°	0,0486	5,88	0,100	5,62	0,0613	5,40		
-20°; -75°	0,0499	6,04	0,102	5,72	0,0640	5,67		

Explosives Antimon.

Temperatur- intervalle	Aus SbCl <sub>3</sub>		Aus SbBr <sub>3</sub>
	vor der Zersetzung	nach der Zersetzung	
	Sp. W.	Sp. W.	Sp. W.
+33°; 0°	0,0559	0,0553	0,0588
0°; -20°	0,0516	0,0520	0,0565
-20°; -75°	0,0540	0,0538	0,0603

Aus dieser Untersuchung ergibt sich:

1. Die Temperatur der an der Luft verdampfenden festen Kohlensäure wurde für einen Atmosphärendruck von 743 mm zu -79,35° C. gefunden. Vergleicht man diese Temperatur mit der von Regnault für einen Druck von 775 mm mit -78,2° C. bestimmten, so ergibt sich für eine Druckverminderung um 32 mm eine Temperaturerniedrigung von ca. 1° C.

2. Die für die spezifische Wärme des Antimons und der untersuchten Antimonverbindungen gefundenen Zahlen deuten auf eine Zunahme der specifischen Wärme dieser Körper bei sehr niederen Temperaturen. Zur Bestätigung dieses bemerkenswerthen Ergebnisses wäre eine Ausdehnung solcher Versuche auf noch beträchtlich tiefere Temperaturen sehr wünschenswerth.

3. Die aus der specifischen Wärme der untersuchten Antimonverbindungen berechneten Atomwärmen des Chlors und des Broms sind bei derselben Temperatur fast gleich, und ändern sich mit der Temperatur in nahezu gleicher Weise.

4. Die Antimonatome ändern ihre Capacität nicht, wenn sie aus ihrer Verbindung mit Chlorantimon im explosiven Antimon austreten und sich zu metallischem Antimon vereinigen.

Universitäts-Laboratorium Graz, im Januar 1886.

1) Die Temperaturintervalle sind hier in runder Zahl angegeben.

# VI. Ueber die Dissociation des Untersalpetersäuredampfes; von Ed. und Lad. Natanson.

II. Abhandlung.<sup>1)</sup>

(Hierzu Taf. V Fig. 6 u. 7.)

Um die Gesetze, die den Zusammenhang des Dissociationszustandes mit der Temperatur und dem Drucke in Gaskörpern regeln, zu erforschen, haben wir Dichtebeobachtungen am Untersalpetersäuredampf angestellt, welche sich von  $-12$  bis  $+151^{\circ}$  C. und von 20 bis 700 mm Druck erstrecken.

Die bisherigen experimentellen Untersuchungen haben sich innerhalb zu enger Grenzen bewegt, als dass man sichere Schlüsse aus denselben hätte ziehen können.

## I.

Wir haben in der ersten Abhandlung eine Methode zur Bestimmung der Dampfdichte der Untersalpetersäure angegeben. Indessen haften dieser Methode zwei Mängel an: in die Rechnung tritt das Volumen solcher Apparate ein, die nur indirect zu calibriren sind, ferner aber kommt der untersuchte Dampf mit gefetteten Hähnen in Berührung, wodurch Verdichtung und Zersetzung stattfinden können. Infolge dieser Uebelstände haben wir unser früheres Verfahren verlassen, und indem wir, zum Wägungsprincip greifend, auf die Methoden von Dumas und Bunsen dieselbe Idee anwendeten, die unserer Modificirung des Pfaundler-V. Meyer'schen Verfahrens zu Grunde lag, sind wir auf eine Methode geführt worden, die, wie wir glauben, sehr genaue Resultate zu liefern vermag, wenn sie auch nicht leicht ausführbar ist.

1. Der Haupttheil unseres Apparates ist der eiförmige Ballon A, Fig. 6, von 650 bis 700 ccm Inhalt; Röhrchen von 1 mm innerem Durchmesser und ca. 1,5 mm Wandstärke sind an seinen Enden angeschmolzen. Folgende Manipulationen gehören nun zu einer Dampfdichtebestimmung. Vermittelst der

1) E. u. L. Natanson, Wied. Ann. 24. p. 454. 1885.

Vorrichtung *B* wird der Ballon *A* mit Dampf gefüllt, der Druck in seinem Inneren am Manometer *M* gemessen; die Temperatur des Oelbades *D* wird bestimmt, der Ballon *A* von den übrigen Theilen abgesondert und das Gewicht der in vorstehender Weise abgeschlossenen Dampfmenge ermittelt.

Im Oelbade *D* wird der zu erwärmende Ballon *A* befestigt; zwei Thermometer *t* und *t'*, das spiralförmige Gefäß eines Luftthermostates *abc* und eine Rührvorrichtung *ed* finden ausserdem in demselben Platz.<sup>1)</sup> Am Ballon *A* ist das untere Röhrchen verschlossen, das obere geht durch einen Schliff *a* in eine Kundt'sche Glasfeder *f* über, zu dem Apparate *B* führend; *g* ist der in Fig. II, Taf. VIII, Bd. 24 abgebildete „Sprenghahn“. Der Apparat *B* wird durch den Zweiweghahn *h* mit einer Quecksilberpumpe *P* und durch die 5 mm weite und 1 m hohe Röhre *hi* mit dem Quecksilbermanometer *M* verbunden, das aus 25 mm weiten Röhren zusammengesetzt war; in der Zeichnung ist der bewegliche Quecksilberbehälter des Manometers fortgelassen. Mit der Pumpe ist noch ein mit Hahn und Schliff versehener Ballon *C* in Verbindung gesetzt, der bestimmt ist bei Wägungen als Tara zu dienen. Man suchte ihn dem Ballon *A* möglichst gleich zu verfertigen, und durch Anblasen einer kleinen Kugel auf seinem Halse machten wir sein Volumen sehr nahe gleich demjenigen von *A*.

2. Bei den Versuchen verfahren wir folgendermassen. In dem Sprenghahne *g* wurde eine kleine Pipette mit der flüssigen Untersalpetersäure aufgehängt; durch wiederholtes Pumpen und Durchleiten wurde der Apparat mit getrockneter Luft gefüllt und im gesammten Systeme (*M, B, A, C*) durch hinlänglich lang andauerndes Pumpen ein möglichst vollkommenes Vacuum erzeugt. Der entleerte Ballon *C* wurde nun geschlossen; mittelst des Hahnes *h* der Theil *hgfA* von den übrigen abgesperrt und der Sprenghahn ins Spiel gesetzt. Als aus der zersprengten Pipette die Flüssigkeit verdampft und *hgfA* erfüllt hatte, wurde mit der Erwärmung

1) In einigen Versuchen diente Wasserdampf zur Erwärmung; statt des Bades wurde alsdann eine Kupferkugel in Anwendung gebracht.

angefangen und diese mindestens eine Stunde lang fortgesetzt, nachdem die erwünschte Temperatur mit Hülfe des Thermostaten erreicht war. Nur unbedeutende und jedenfalls langsam vor sich gehende Temperaturschwankungen durften während dieser Zeit im Oelbade eintreten.

Unterdessen liessen wir in das Manometer und das Rohr *hi* trockene Luft eintreten, bis ihr Druck demjenigen gleich wurde, den wir glaubten dem Dampfe in *hgfA* zuschreiben zu müssen. Eine annähernde Kenntniss der Capacität dieser Theile, sowie der aufgenommenen Substanzmenge gestattete, diesen Druck im voraus mit ausreichender Genauigkeit zu berechnen, wozu noch die Dichte des erwärmten und unerwärmten Dampfes annäherungsweise geschätzt werden musste.

Wenn sich in der Röhre *hi* Luft unter passendem Drucke befindet, andererseits aber die Thermometer eine Stunde lang ungeändert ihren Stand behalten, so öffnet man den Hahn *h* und setzt dadurch die Theile *Afgh* und *hiM* in Verbindung miteinander. Wenn nach Ablauf einer kurzen Zeit im Apparate das Gleichgewicht des Druckes sich hergestellt hatte<sup>1)</sup>, las der eine von uns am Kathetometer den Manometerstand ab, und beobachtete denselben bis zur Beendigung des Versuches<sup>2)</sup>, während der andere an der feinen Flamme einer Gebläselampe das Röhrchen des Ballons *A* augenblicklich abschmolz (und zwar so nahe wie möglich an den Tubulus des Bades, aus dem sie hervorrage), gleichzeitig aber die Thermometerangaben notirte. Der Barometerstand wurde unmittelbar vor und nach den Manometerablesungen gemessen.

Ist man mit diesen Manipulationen zu Ende, so bestimmt man das Gewicht der Dampfmenge, die im Ballon *A* ab-

1) Uebrigens sorgten wir dafür, dass bei der Ausgleichung der Druckdifferenz stets etwas Dampf in die Luft, nicht aber umgekehrt, übertrat.

2) In einzelnen Fällen waren kleine Schwankungen (von ca. 0,1 mm) wahrzunehmen. Die Interdiffusion von Dampf und Luft wurde jedoch sehr beträchtlich von dem druckübertragenden Apparate *B* verzögert, sowohl deswegen, weil *hi* ziemlich eng war, als auch weil der anfängliche Druck beider Gase nur wenig verschieden sein konnte.

gesch  
ver  
Man  
fläche  
bring  
entle  
gleich  
auf d  
1 mg  
stellu  
Ballo  
verlus  
den I  
treten  
Ballo  
Temp  
Das G  
Mit d  
vollen  
3  
sultat  
des E  
chen  
einer  
angeh  
Ballo

*A*<sub>1</sub>

*A*<sub>2</sub>

I

1)  
nutzte  
dem B

2)  
Ann.

geschlossen wurde. Um die allzugrosse Correction wegen Luftverdrängung zu beseitigen, verfahren wir folgendermaassen. Man entfernt den Ballon aus dem Bade, reinigt die Oberfläche, schneidet seine beiden Röhrchen vorsichtig ein und bringt ihn auf die Wage. Auf der Gegenseite wird der entleerte Ballon *C* aufgehängt. Die vorhandene Differenz gleicht man erst mit Glasgewichten beinahe aus, und setzt auf die Wage nur kleine Bruchtheile derselben (z. B. von 1 mg herab) unter Zuhülfenahme des Reiters. Ist die Einstellung der Wage genau beobachtet, so öffnet man den Ballon *A*, indem man die eingeschnittenen Enden ohne Glasverlust beiderseits abbricht, entfernt daraus den Dampf, öffnet den Hahn in *C* und lässt in beide Kolben dieselbe Luft eintreten. Darauf vergleicht man abermals das Gewicht beider Ballons, jedoch geöffnet, wobei völlige Ausgleichung ihrer Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnisse abzuwarten ist.<sup>1)</sup> Das Gleichgewicht wird mit gewöhnlichen Gewichten erzielt. Mit dieser zweiten Wägung ist die Dampfdichtebestimmung vollendet.

3. Von grossem Einflusse auf die Richtigkeit der Resultate ist der Grad von Genauigkeit, mit der das Volumen des Ballons *A* ermittelt wird. Dazu wurde auf beide Röhrchen eine Marke aufgetragen, der Ballon mit Wasser von einer Marke zur anderen gefüllt und auf einer 0,01 g genau angehenden Wage gewogen. Zu den Versuchen dienten vier Ballons von folgender Grösse:

Volumen bei 0° C.<sup>2)</sup>

I. Ballon		III. Ballon	
$A_1$	$V_0 = 655,453 \text{ ccm}$	$A_3$	$V_0 = 655,060 \text{ ccm}$
II. Ballon		IV. Ballon	
$A_2$	a) 655,009   $V_0 = 655,002 \text{ "}$	$A_4$	a) 688,962
	b) 654,995		b) 688,990   $V_0 = 688,975 \text{ "}$
			c) 688,979

Das vom Dampfe eingenommene Volumen erhält man,

1) Bei dieser Wägung muss selbstverständlich die bei der ersten benutzte Glastara ungeändert behalten und die abgebrochenen Rohrenden *A* dem Ballon *A* hinzugefügt werden.

2) Zwischen den erwähnten Marken.

indem der Inhalt  $v_0$  der Röhren, von den Marken an gerechnet, zu  $V_0$  hinzugefügt wird. Die Röhren haben wir zu wiederholten Malen calibriert, und ihre Länge von den Marken an in jedem Versuche notirt. Für eine Sorte ergab sich übereinstimmend als Volumen bei  $0^\circ \text{C.}$  eines 1 mm langen Rohrstückes 0,0012 ccm, für eine zweite 0,0009 ccm; die Kleinheit desselben im Verhältnisse zu  $V_0$  lässt es als überflüssig erscheinen, die Länge der Röhren mit grosser Genauigkeit zu bestimmen.

Alle erforderlichen Daten sind nunmehr gegeben, um die Summe  $V_0 + v_0$  zu berechnen; multiplicirt man sie noch mit dem Ausdehnungsbino<sup>m</sup>, so findet man das Volumen der Quantität Dampfes, die im Versuche überhaupt in Betracht gezogen wird.

Die Temperatur des Bades lasen wir an zwei, zuweilen an drei Thermometern ab. Sechs Thermometer, mit Scalen von verschiedenem Umfange, alle in  $0,1^\circ \text{C.}$  getheilt, wurden von uns gebraucht. Als Normalthermometer wurden Nr. 174 Fuess und Nr. 9312 Baudin angesehen, die ungefähr von  $0^\circ$  bis auf  $100^\circ \text{C.}$  gehen; sie wurden calibriert und während der Versuche auf ihre fixe Punkte wiederholt der Prüfung unterworfen. Die übrigen wurden mit den Normalen verglichen. Ausserdem sind zwei, von  $80^\circ$  bis  $180^\circ \text{C.}$  laufende Thermometer mit einem Luftthermometer verglichen worden, und zwar bei  $130,56^\circ$  und  $152,32^\circ \text{C.}$ , in der Nähe von Temperaturen, bei welchen sie zu Versuchen dienten. Da wir dabei den Ballon  $A_1$  zur Thermometerkugel machten, und diese Controlbestimmung im Oelbade  $D$  ganz in der Weise ausführten, als wenn es sich um einen gewöhnlichen Versuch gehandelt hätte, so glauben wir voraussetzen zu dürfen, dass die Temperaturverhältnisse der Quecksilberthermometer in beiden Fällen, ferner der Luft im Thermometergefäss und des Dampfes im Ballon sich nur wenig unterscheiden konnten. Die Einrichtung, die wir für das Manometer dieses Luftthermometers getroffen haben, werden wir bei einer anderen Gelegenheit besprechen, das gleiche mag vom benutzten Thermostaten gelten, der sich vom üblichen Typus übrigens nur in Einzelheiten unterscheidet.

Als Taren dienten bei den Wägungen folgende drei Ballons C:

Volumen bei 0° C.			
I. Ballon		IV. Ballon	
$C_1$ (mit $A_1$ benutzt) $V_0 = 655,609$	$C_4$ (mit $A_4$ a) 688,8540	$V_0 = 688,854$	
II. u. III. Ballon	b) 688,8543		
$C_2 (= C_3)$ ; (mit $A_2$ u. $A_3$ ) $V_0 = 655,217$			

4. Aus dem Gesagten ist ersichtlich, in welcher Weise wir das Volumen, die Temperatur und den Druck berechneten, die dem Untersalpetersäuredampfe im Momente des Verschiessens zukamen. Um die ganze Art, in der unsere Versuche ausgeführt und berechnet wurden, klarzulegen, erübrigt es noch auseinander zu setzen, wie aus den bereits erwähnten Wägungen das Dampfgewicht gefunden werden kann.

Größen, die sich auf den Dampfballon  $A$  und den Luftballon  $C$  beziehen, wollen wir resp. mit den Indices  $a$  und  $c$  bezeichnen, und zwar soll ihr Glasgewicht  $S_a$  und  $S_c$ , ihr äusseres Volumen  $W_a$  und  $W_c$ , ihr inneres  $V_a$  und  $V_c$  be-  
tragen. Die Dichte der Luft bei der ersten Wägung wollen wir ferner mit  $\delta_1$ , die bei der zweiten mit  $\delta_2$ , das gesuchte Dampfgewicht mit  $g$  bezeichnen; wir wollen für die benutzte Glastara ein wahres Gewicht  $S_r$  und Volumen  $W_r$  voraussetzen. Weiter soll  $x_1$  das bei der ersten Wägung aufgelegte Gewicht,  $x_2$  das bei der zweiten,  $W_{x_1}$  und  $W_{x_2}$  ihre Volumina bedeuten und  $s$  dem Längeverhältnisse der Wagebalken — Linker / Rechter — gleich sein. Die Wägungen werden alsdann durch die zwei Gleichungen ausgedrückt:

$$(1) s(S_c - W_c \delta_1) = S_a - W_a \delta_1 + g + S_r - W_r \delta_1 \pm x_1 \mp W_{x_1} \delta_1,$$

$$(2) s(S_c - (W_c - V_c) \delta_2) = S_a - (W_a - V_a) \delta_2 + S_r - W_r \delta_2 + x_2 - W_{x_2} \delta_2;$$

in der ersten entspricht das obere Zeichen bei  $(x_1 - W_{x_1} \delta_1)$  dem Falle, wenn  $x_1$  auf der rechten Seite, das untere, wenn es auf der linken gelegt wird. Aus den Gleichungen kann  $g$  ohne weiteres berechnet werden:

$$g = x_2 \mp x_1 + (\delta_2 - \delta_1)(s W_c - W_a - W_r) + (V_a - s V_c) \delta_2 - (W_{x_2} \delta_2 \mp W_{x_1} \delta_1),$$

woraus folgt, was von vornherein einzusehen war, dass  $x_2 \mp x_1$  als Annäherung für  $g$ , die übrigen Glieder als Correctionen

angenommen werden können.<sup>1)</sup> Das erste Glied entsteht dadurch, dass die Dichte der Luft in der Regel zwischen beiden Wägungen sich ändert; indessen übt die Vernachlässigung desselben auf die vierte Decimale von  $g$  keinen Einfluss, wovon man sich durch einfache Rechnung überzeugen kann. Ferner darf man statt  $\delta_1$  und  $\delta_2$  durchweg den Mittelwerth 0,0012 gebrauchen, da er mit sehr kleinen Grössen multiplicirt wird, sodass sich für  $g$  ergibt:

$$g = x_2 \mp x_1 + \left[ (V_a - sV_c) - \frac{x_2 \mp x_1}{A} \right] 0,0012,$$

wo  $A$  das specifische Gewicht der Gewichtsstücke bezeichnet. Für unsere Wage haben wir  $s$  gleich 0,999 990 gefunden; die Gewichtsstücke waren auf ein Vergleichsgewicht bezogen, dessen absolute Grösse aus der Rechnung wegfällt und unbestimmt bleiben kann.

5. Das beschriebene Verfahren gestattet eine Quecksilber angreifende Substanz zu untersuchen, Druck und Temperatur in weiten Grenzen zu wechseln und das Eintreten des stationären Dissociationszustandes im Versuche abzuwarten. Es bringt die untersuchte Portion des Dampfes nur mit Glas in Berührung und lässt in den Messungen grosse Genauigkeit zu. Allein mit Stillschweigen ist nicht zu übergehen, dass die Bestimmung des Gewichtes  $g$  in feinen Manipulationen besteht, die Druckmessung ziemlich rasch ausgeführt und zur rechten Zeit vollendet sein muss, dass es endlich nach jedem Versuche nothwendig ist, das Röhrchen von neuem an dem Ballon anzuschmelzen.

## II.

1. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse sämtlicher Versuche verzeichnet, die wir ausgeführt haben; in derselben bedeuten:  $p$  den auf 0° C. reducirten Druck des Untersalpetersäuredampfes,  $t$  die Mitteltemperatur des Bades,  $d$  die Dampfdichte. Die vierte Columnne enthält unter  $A$  die Werthe  $(V_a - sV_c - (x_2 \mp x_1)/A) 0,0012$ .

1) Der Werth dieser Correctionsglieder beträgt in unseren Versuchen (siehe nächstfolgende Tabelle) im Maximum 0,00038 g, häufig nur Hundertmilligramm.

Tabelle I.

Nr.	Ballon	$V_0 + v_0$	$A$	$g$	$t$	$p$	$d$
		ccm	g	g	°C.	mm	
17	$A_4$	689,088	+0,0 <sub>3</sub> 10	0,41790	-12,60	115,40	2,9470
13	$A_3$	655,188	-0,0 <sub>7</sub>	0,10509	0,00	37,96	2,4832
14	$A_3$	655,182	-0,0 <sub>3</sub> 14	0,25802	0,00	86,57	2,6737
12	$A_3$	655,238	-0,0 <sub>2</sub> 21	0,54226	0,00	172,43	2,8201
15	$A_3$	655,200	-0,0 <sub>3</sub> 38	0,81110	0,00	250,66	2,9028
48	$A_1$	655,574	-0,0 <sub>3</sub> 12	1,40565	18,02	491,60	2,7318
46	$A_1$	689,087	-0,0 <sub>9</sub>	1,53825	19,33	516,96	2,7213
49	$A_1$	655,580	-0,0 <sub>2</sub> 20	1,63290	16,16	556,50	2,7791
47	$A_1$	689,086	-0,0 <sub>3</sub> 28	1,93927	19,34	639,17	2,7702
28	$A_1$	689,114	+0,0 <sub>3</sub> 30	0,04426	49,70	26,80	1,6634
27	$A_1$	689,103	+0,0 <sub>3</sub> 23	0,16695	49,37	93,75	1,7918
26	$A_1$	689,099	+0,0 <sub>3</sub> 15	0,34366	49,68	182,69	1,8945
42	$A_1$	689,086	+0,0 <sub>3</sub> 13	0,50446	50,55	261,37	1,9491
43	$A_1$	689,101	+0,0 <sub>3</sub> 15	1,05440	50,12	497,75	2,1364
30	$A_1$	689,091	+0,0 <sub>3</sub> 26	0,07486	73,78	49,65	1,6311
41	$A_1$	689,079	+0,0 <sub>3</sub> 24	0,09814	74,15	64,75	1,6415
38	$A_1$	689,072	+0,0 <sub>3</sub> 23	0,10225	73,53	67,72	1,6323
34	$A_1$	689,097	+0,0 <sub>3</sub> 23	0,16493	73,72	107,47	1,6600
29	$A_1$	689,097	+0,0 <sub>3</sub> 19	0,25537	73,76	164,59	1,6784
31	$A_1$	689,082	+0,0 <sub>7</sub>	0,48477	74,06	302,04	1,7377
44	$A_1$	689,102	-0,0 <sub>7</sub>	0,84857	73,19	504,14	1,8178
45	$A_1$	689,092	+0,0 <sub>3</sub> 12	1,08761	73,45	633,27	1,8562
16	$A_3$	655,201	-0,0 <sub>2</sub>	0,01539	99,61	11,73	1,6030
7	$A_3$	655,264	+0,0 <sub>4</sub>	0,03047	99,91	23,22	1,6023
8	$A_3$	655,236	0 <sub>5</sub>	0,04586	99,90	34,80	1,6113
4	$A_3$	655,272	+0,0 <sub>4</sub>	0,07546	99,82	57,35	1,6084
5	$A_3$	655,259	+0,0 <sub>1</sub>	0,10531	99,84	79,57	1,6179
39	$A_1$	689,066	+0,0 <sub>3</sub> 21	0,12429	99,68	89,67	1,6107
50	$A_1$	655,612	+0,0 <sub>3</sub> 10	0,14364	99,60	108,65	1,6143
40	$A_1$	689,068	+0,0 <sub>3</sub> 19	0,16206	99,11	116,58	1,6129
33	$A_1$	689,097	+0,0 <sub>3</sub> 21	0,19731	100,12	142,29	1,6132
11	$A_3$	655,216	-0,0 <sub>3</sub> 11	0,26921	99,66	202,24	1,6266
1	$A_1$	655,211	-0,0 <sub>3</sub> 19	0,49945	100,19	371,27	1,6462
2	$A_2$	655,194	-0,0 <sub>3</sub> 34	0,70878	100,00	520,98	1,6640
10	$A_3$	655,250	-0,0 <sub>7</sub>	0,90831	99,38	658,31	1,6847
3	$A_3$	655,288	-0,0 <sub>3</sub> 33	0,92931	99,79	675,38	1,6818
6	$A_3$	655,278	-0,0 <sub>6</sub>	1,01406	99,94	732,51	1,6927
9	$A_3$	655,284	+0,0 <sub>2</sub>	0,07321	117,91	58,24	1,6106
21	$A_1$	689,098	+0,0 <sub>3</sub> 28	0,04575	130,60	35,99	1,5985
37	$A_1$	689,072	+0,0 <sub>3</sub> 23	0,08549	129,12	66,94	1,6001
18	$A_1$	689,103	+0,0 <sub>3</sub> 27	0,10027	129,87	78,73	1,5986
36	$A_1$	689,071	+0,0 <sub>3</sub> 21	0,13339	129,78	104,77	1,5978
22	$A_1$	689,097	+0,0 <sub>3</sub> 22	0,19358	130,04	152,46	1,5945
19	$A_1$	689,109	+0,0 <sub>3</sub> 21	0,21590	130,67	169,71	1,6000

(Fortsetzung der Tabelle I.)

Nr.	Ballon	$V_0 + v_0$	$A$	$g$	$t$	$p$	$d$
		ccm	g	g	°C.	mm	
35	$A_4$	689,075	+0,0 <sub>5</sub> 13	0,31648	129,52	247,86	1,6014
20	$A_4$	689,103	+0,0 <sub>5</sub> 14	0,37853	130,38	297,95	1,5967
32	$A_4$	689,110	0,0 <sub>5</sub>	0,70884	129,06	550,29	1,6091
23	$A_4$	689,097	+0,0 <sub>5</sub> 24	0,14194	151,58	117,98	1,5907
24	$A_4$	689,087	+0,0 <sub>5</sub> 3	0,57123	151,42	475,41	1,5882
25	$A_4$	689,112	-0,0 <sub>5</sub> 5	0,80303	151,32	666,22	1,5927

Unsere Versuche zerfallen, wie in dieser Tabelle angedeutet, in neun Gruppen, die wir mit  $A, B, C, \dots J$  bezeichnen wollen. In der Tab. II sind die entsprechenden Normaltemperaturen  $T$  angeführt, auf die wir die vorstehenden Dampfdichten reduciren, wie dies mit den vorigen Zahlen (bei 21° C.) geschehen ist.

Tabelle II.

$T$	Nr.	$p$	$d_T$	$T$	Nr.	$p$	$d_T$
$A$		mm		$F$		mm	
-12,60° C.	17	115,40	2,9470	+99,80° C.	16	11,73	1,6029
					7	23,22	1,6024
					8	34,80	1,6114
$B$	13	37,96	2,4892		4	57,35	1,6084
+0,00° C.	14	86,57	2,6737		5	79,57	1,6179
	12	172,48	2,8201		39	89,67	1,6107
	15	250,66	2,9028		50	108,65	1,6142
					40	116,58	1,6121
$C$	48	491,60	2,6838		33	142,29	1,6136
+21,00° C.	46	516,96	2,7025		11	202,24	1,6263
	49	556,50	2,7120		1	371,27	1,6472
	47	639,17	2,7459		2	520,98	1,6647
					10	653,31	1,6817
$D$	28	26,80	1,6634		3	675,38	1,6818
+49,70° C.	27	93,75	1,7888		6	732,51	1,6933
	26	182,69	1,8942				
	42	261,37	1,9629	$G$			
	43	497,75	2,1441	+117,91° C.	9	58,24	1,6106
				$H$			
$E$	30	49,65	1,6315	+129,90° C.	21	35,99	1,5987
+73,70° C.	41	64,75	1,6428		37	66,94	1,5997
	38	67,72	1,6319		18	78,73	1,5986
	34	107,47	1,6601		36	104,77	1,5978
	29	164,59	1,6787		22	152,46	1,5946
	31	302,04	1,7403		19	169,71	1,6003
	44	504,14	1,8126		35	247,86	1,6012
	45	633,27	1,8534		20	297,95	1,5970
					32	550,29	1,6084
				$J$			
				+151,40° C.	23	117,98	1,5907
					24	475,41	1,5882
					25	666,22	1,5927

Die isothermischen, für die Temperatur  $T$  gelten den Dichten sind in der Tab. II unter  $d_T$  gegeben.

2. Zunächst werden wir die Ergebnisse unserer Versuche mit den Resultaten der Dissociationstheorie vergleichen. Von theoretischer Seite wurde dieser Gegenstand bekanntlich von Gibbs<sup>1)</sup>, Boltzmann<sup>2)</sup>, van der Waals<sup>3)</sup>, J. J. Thomson<sup>4)</sup> u. a. behandelt. Die Formeln, zu welchen diese Forscher gelangt sind, lassen sich in eine Gleichung:

$$(1) \quad p = A \frac{d - \delta}{(2\delta - d)^2}$$

zusammenfassen; hierin bezeichnen:  $p$  den Druck,  $d$  die Dichte des Gases,  $\delta$  und  $2\delta$  sind die theoretischen Grenzdichten,  $A$  ist als eine Function der Temperatur zu betrachten:  $A = f(t)$ . Was aber die Natur der Function  $f$  betrifft, so stehen einzelne Angaben darüber nicht im Einklange. Gibbs findet allgemein, mit van der Waals übereinstimmend:

$$A = Me^{-\frac{a}{t}} t^b,$$

wenn  $M$ ,  $a$ ,  $b$  Constante bedeuten, hält es jedoch für zulässig,  $b$  gleich Null zu setzen, sodass sich  $A$  auf  $Me^{-a/t}$  reducirt. Boltzmann ertheilt dagegen der Constanten  $b$  den Werth 1, dem Coëfficienten  $A$  somit die Form  $Me^{-a/t}$ , wo  $M$  und  $a$  neue Constanten sind.

Aus der Gl. (1) kann ohne weiteres unter Benutzung der von Gibbs angegebenen Werthe der Constanten die Dichte für jede Temperatur und jeden Druck berechnet werden. Wir haben dies für unsere Normaltemperaturen und die Drucke vorgenommen, bei denen die Dichten beobachtet wurden; die erhaltenen theoretischen Werthe sind mit den aus der Beobachtung stammenden, auf Normaltemperaturen reducirten Dichten  $d_T$  in der Tab. III zusammengestellt.

1) J. W. Gibbs, Sill. Journ. 18. p. 277. 1879. Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences. 3. p. 108—248 u. 343—520. S. p. 239. 1878.

2) Boltzmann, Wied. Ann. 22. p. 39. 1884.

3) van der Waals, Beiblätter, 7. p. 749. 1880.

4) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 18. p. 233. 1884.

5) Allgemein  $n\delta$ .

Tabelle III.

B: 0,00° C.			D: + 49,70° C.		
p	Dichte		p	Dichte	
	nach d. Vers.	nach Gibbs		nach d. Vers.	nach Gibbs
mm			mm		
37,96	2,483	2,545	26,80	1,663	1,655
86,57	2,674	2,720	93,75	1,788	1,782
172,48	2,820	2,897	182,69	1,894	1,901
250,66	2,903	2,892	261,37	1,963	1,977
			497,75	2,144	2,143
C: + 21,00° C.			E: + 73,70° C.		
491,60	2,684	2,664	49,85	1,632	1,616
516,96	2,702	2,676	64,75	1,643	1,625
556,50	2,712	2,691	67,72	1,632	1,626
689,17	2,746	2,717	107,47	1,660	1,646
			164,59	1,679	1,672
			302,04	1,740	1,729
			504,14	1,813	1,801
			633,27	1,853	1,840
F: + 99,80° C.			H: + 129,90° C.		
p	Dichte		p	Dichte	
	nach d. Vers.	nach Gibbs		nach d. Vers.	nach Gibbs
mm			mm		
11,73	1,603	1,592	35,99	1,599	1,592
23,22	1,602	1,594	66,94	1,600	1,592
34,80	1,611	1,595	78,73	1,599	1,593
57,35	1,608	1,597	104,77	1,598	1,594
79,57	1,618	1,600	152,46	1,595	1,595
89,67	1,611	1,602	169,71	1,600	1,596
108,65	1,614	1,604	247,86	1,601	1,598
116,58	1,612	1,605	297,95	1,597	1,599
142,29	1,614	1,608	550,29	1,608	1,607
202,24	1,626	1,616			
371,27	1,647	1,636	J: + 151,40° C.		
520,98	1,665	1,652	117,98	1,591	1,592
625,31	1,682	1,668	475,41	1,588	1,596
675,98	1,682	1,669	666,22	1,593	1,598
732,51	1,693	1,676			

Uebersichtlicher wird der Vergleich in graphischer Form vorgenommen. Wenn man die Punkte, die zu derselben Temperatur gehörenden Versuchen entsprechen, durch Linien verbindet, so werden Curven erhalten, die den bei constanter Temperatur zwischen Dichte und Druck stattfindenden Zusammenhang angeben, und die wir (Dissociations-)Isother-

men nennen wollen. In der Zeichnung (Fig. 7) bezeichnen die continuirlichen Linien *B, C, D, E, F, H, J*— die experimentellen, in gleicher Weise früher benannten Isothermen; die punktirten stellen die entsprechenden theoretischen Isothermen vor. Man überzeugt sich, dass der Charakter der Erscheinung von der theoretischen Gleichung im grossen und ganzen gut wiedergegeben wird. Allein Unterschiede zwischen Theorie und Beobachtung treten zum Vorschein, sobald man auf Einzelheiten eingeht und in ihnen den Vergleich weiter verfolgt.

Die theoretischen Isothermen *E* und *F* verlaufen den experimentellen völlig parallel, nur bleiben sie hinter ihnen um 0,0110, resp. 0,0120 in der Dichte zurück; Unterschiede in der Krümmung und Neigung zeigen sich nicht. Sowohl die theoretischen, als experimentellen Isothermen *H* und *J* unterscheiden sich kaum von Geraden, die ersten sind aber gegen die Abscissenaxe unter einem anderen Winkel als die zweiten geneigt. Ausserdem sind die experimentellen Isothermen *E, F* und *H* in keiner Weise nach dem Coordinatenanfang ( $p = 0, d = \delta$ ) gerichtet, was für jede theoretische Isotherme stattfinden muss. Führen wir die experimentellen Isothermen über die Grenzen der Versuche unweit hinaus, indem wir die Geraden *F, H* und *J* einfach fortsetzen, und *E* der theoretischen Isotherme stets parallel ziehen, so werden wir auf folgende Grenzwerte geführt, welchen sich die Dichte des Untersalpetersäuredampfes mit abnehmendem Drucke mehr und mehr nähert, ohne sie indessen für je einen endlichen Druck zu erreichen:

bei 151,4° C. . . . .	1,590	bei 99,8° C. . . . .	1,601
„ 129,9 . . . . .	1,597	„ 73,7 . . . . .	1,602 <sup>1)</sup>

Wäre die theoretische Formel streng richtig, so müsste die Dampfdichte nothwendig den Werth  $\delta = 1,5900$  erreichen, wenn  $p$  bis Null herabgesunken wäre. Da dies bei jedem Werthe des Coëfficienten *A* stattfinden müsste, so vermag das bloss

1) Um diese Schlüsse zu ziehen, haben wir uns einer in grossem Maassstabe ausgeführten Isothermenzeichnung bedient.

Ändern von  $A$  die allgemeine theoretische Formel nicht in Einklang mit der Beobachtung zu bringen. Ausser  $A$  treten nur noch die Constanten  $\delta$  und  $2\delta$  in der Formel auf; dies sind aber Constanten, denen eine bestimmte physikalische Bedeutung zukommt, die man also nicht ohne weiteres, wie  $A$ , abzuändern berechtigt ist, um die Theorie der Beobachtung völlig anzupassen. Will man indessen durch eine Gleichung derselben Form, wie die theoretische, unsere Versuche in voller Strenge ausdrücken, und fragt man nach den Werthen, welche die als empirisch und willkürlich aufgefassten Constanten  $A$ ,  $\Delta$  und  $D$  in der Formel:

$$p = A \frac{d - \Delta}{(D - d)^2}$$

dazu haben müssten, so findet man folgende Werthe, mit denen man den Versuchen genügt<sup>1)</sup>:

Tabelle IV.

Isotherme	Constanten aus d. Versuchen ber.	Constanten nach Gibbs	Constanten n. Boltzmann
$E: + 73,7^\circ \text{C.}$	$\Delta = 1,602$	$\Delta = 1,590$	$\Delta = 1,590$
	$A = 4542$	$A = 4542$	$(A = 4542)$
$F: + 99,8^\circ \text{C.}$	$\Delta = 1,601$	$\Delta = 1,590$	$\Delta = 1,590$
	$A = 19369$	$A = 19369$	$A = 33979$
$H: + 129,9^\circ \text{C.}$	$\Delta = 1,597$	$\Delta = 1,590$	$\Delta = 1,590$
	$A = 131\,284$	$A = 81658$	$A = 251\,190$
$J: + 151,4^\circ \text{C.}$	$\Delta = 1,590$	$\Delta = 1,590$	$\Delta = 1,590$
	$A = 882\,614$	$A = 201\,419$	$(A = 882\,614)$

Aus der Tabelle lässt sich von  $100^\circ \text{C.}$  an ein rascheres Wachsen der Function  $A$  mit der Temperatur erkennen, als von der Gibbs'schen Formel  $Me^{-a/t}$  gefordert wird. Um auch die Boltzmann'sche Function  $Me^{-a/t}$  zu prüfen, haben wir zwei empirische Werthe von  $A$ ,  $A_J$  und  $A_E$  dazu benutzt, um die Constanten  $M$  und  $a$  in der Boltzmann'schen Gleichung

1) Der Werth von  $D$  übt auf die Resultate einen kleinen Einfluss, so lange die Dampfdichten nahe an  $\delta$  bleiben, deswegen wurde in der Rechnung  $D = 2\delta$  angenommen.

chung zu berechnen; mit diesen Constanten wurden die übrigen Werthe:  $A_F$  und  $A_H$  gefunden. Sie sind in die letzte Spalte der Tab. IV eingetragen und beweisen zur Genüge, dass die Formel für  $A$  von Boltzmann keine besseren Dienste leistet, als die Gibbs'sche. Um zu beurtheilen, wie sich in dieser Hinsicht die allgemeinste Formel mit drei Constanten  $Me^{-a/t}t^b$  bewährt, worin unter  $b$  ein von 0 und 1 verschiedener Exponent zu verstehen ist, sind vier Isothermen leider unzureichend, indessen sind die übrigen kaum zu diesem Behufe verwertbar.

Sicherer scheint die allgemeinere Gleichung:

$$p = A(d - \delta)/(2\delta - d)^2$$

theoretisch begründet zu sein, da in allen analytisch gewonnenen Formeln eine derartige Abhängigkeit zwischen Druck und Dichte besteht. Allein auch sie liefert, wie wir eben gesehen haben, Werthe, welche von den experimentellen mehr abweichen, als dies durch Versuchsfehler erklärt werden könnte. Ob dies Nebenerscheinungen oder der Unvollkommenheit der Theorie zuzuschreiben ist, mag dahingestellt bleiben; doch scheint kaum die theoretische Gl. (1) der Ausdrück streng richtiger und allgemeiner Gesetze zu sein. Alle Gase müssten danach stets in Dissociation begriffen sein, da bei allen Temperaturen die Dissociation mit dem Drucke Null anfangen und erst beim Unendlichen aufhören müsste. Dies ist a priori zwar nicht unmöglich, wird jedoch mit den üblichen Vorstellungen über die Natur der Gase schwerlich zu vereinigen sein.

3. Unsere Versuche gestatten, einige vergleichende Schlüsse über die Einwirkung des Druckes und der Temperatur auf die Dissociation zu ziehen. Aus der Zeichnung (7) geht hervor, dass die Isothermen mit steigender Temperatur sich mehr und mehr gegen die Abscissenaxe neigen und gleichzeitig immer schwächer gekrümmt werden. Mithin, je höher die Temperatur, desto kleiner (in den Grenzen unserer Versuche) wird der Einfluss des Druckes auf den Dissociationsgrad, und desto weniger ist dieser Einfluss mit der Grösse des Druckes selbst veränderlich.

Um diesen Schluss präziser zu gestalten, kommt es zu-

nächst darauf an, ein Maass für die Grösse der Wirkung zu gewinnen, die auf die Dissociation von dem Drucke geübt wird. Als ein solches dürfen wir den Differentialquotienten  $\partial d/\partial p$  ansehen, den wir mit  $\varepsilon$  bezeichnen wollen. Da  $d$  gleich  $Ct/pv$  ist, wenn unter  $t$  die absolute Temperatur, unter  $v$  das specifische Volumen eines Gases und unter  $C$  eine Constante verstanden wird, so finden wir für  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = -C \frac{t}{(pv)^2} \cdot \frac{\partial(pv)}{\partial p},$$

woraus sich ergibt, dass das Verschwinden von  $\varepsilon$  als unumgängliche und zureichende Bedingung für das Gelten des Mariotte'schen Gesetzes betrachtet werden kann, durch die Grösse von  $\varepsilon$  aber ein Maass gegeben wird, inwiefern das Gas infolge der Dissociation vom Mariotte'schen Gesetze abweicht.

Wir wollen nun Linien betrachten, die der Bedingung  $\varepsilon = \text{Const.}$  genügen, und sie Drucklinien nennen. Von vornherein sehen wir ein, dass die Drucklinien Curven gleicher Empfindlichkeit der Dissociation auf Druckänderung sind; dass sie eine Beziehung ausdrücken, die das Mariotte'sche Gesetz in sich als Specialfall ( $\text{Const.} = 0$ ) enthält. Sie bestimmen den Verlauf der Dissociationsisothermen in der Weise, dass ein Druckliniensystem den Dissociationsvorgang gleich gut zu charakterisiren vermag, wie ein entsprechendes Isothermensystem.

Wir haben nach der Form der Isothermen zu erwarten, dass eine jede Drucklinie, nachdem sie von der  $d$ -Axe abgegangen, von einer gewissen Dichte an sich der Axe zu nähern beginnt; da aber in allen von uns beobachteten Isothermen der Empfindlichkeitscoefficient  $\varepsilon$  mit wachsendem Drucke stets abnimmt, so kann man schliessen, dass jede Drucklinie im Gebiete der Dissociation zwei Theile kennzeichnet: in dem Theile des kleineren Druckes (auf unserer Zeichnung links) weicht das Gas vom Mariotte'schen Gesetze stärker, in dem Theile des grösseren (rechts) dagegen weniger ab, als die Grösse des Empfindlichkeitscoefficienten  $\varepsilon$  fordert, dem die Drucklinie entspricht.

Da die Drucklinien sich der Axe der  $d$  nähern, wenn

die I  
Druck  
geben  
Maxi  
ein  
grös  
Stan  
2  $\delta$  bi  
Zust  
riott  
die e  
ist al  
fange  
vom  
für C  
genug  
weich  
Mari  
er sic  
vom  
M  
betrac  
hätten  
chara  
weil d  
züglic  
4  
Druck  
suchen  
mann  
die vo  
wände  
aus d  
angen  
A

(1)

erhält

die Dichte gegen  $\delta$  und  $2\delta$  convergirt, so muss es auf jeder Drucklinie einen Punkt geben, wo der Druck für den gegebenen Werth von  $\epsilon$  sein Maximum erreicht hat. Diesen Maximaldruck wollen wir mit  $P$  bezeichnen. Wenn wir ein Gas einem Drucke aussetzen, der beständig grösser als  $P$  ist, oder  $P$  gleicht, so sind wir im Stande, das Gas vollständig zu dissociiren, d. h. von  $2\delta$  bis auf  $\delta$  seine Dichte zu bringen, ohne es durch einen Zustand durchführen zu müssen, in dem es vom Mariotte'schen Gesetze stärker abweiche, als durch die entsprechende Grösse von  $\epsilon$  gefordert wird. Es ist also principiell möglich, dass ein Gas im gesammten Umfange seiner Dissociation nirgends grössere Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze zu erkennen liesse, als sie z. B. für  $\text{CO}_2$  bei  $0^\circ \text{C.}$  wahrzunehmen sind, falls der Druck hoch genug erhalten wäre. Der Untersalpetersäuredampf z. B. weicht zwischen  $0^\circ$  und  $21^\circ \text{C.}$  beim Atmosphärendrucke vom Mariotte'schen Gesetze nicht sehr bedeutend ab, obgleich er sich in voller Dissociation befindet und gleichzeitig stark vom Gay-Lussac'schen Gesetze abweicht.

Man könnte in analoger Weise Temperaturlinien betrachten, die der Bedingung  $\partial d / \partial t = \text{Const.}$  zu genügen hätten und das Zutreffen des Gesetzes von Gay-Lussac charakterisiren dürften; doch werden wir dies unterlassen, weil die Möglichkeit nicht geboten ist, auf diese Linien bezügliche Schlüsse an Versuchsdaten zu controliren.

4. Zum Schlusse werden wir die Eigenschaften unserer Drucklinien schärfer, als bisher geschehen ist, festzustellen suchen, wozu die theoretische Gleichung von Gibbs, Boltzmann u. a. zu Hülfe gezogen werden soll. Insofern die gegen die vollständige Richtigkeit derselben in § 2 erhobenen Einwände dem wahren Sachverhalt entsprechen, sind Sätze, die aus dieser Gleichung hergeleitet werden, berechtigt, nur auf angenäherte Gültigkeit Anspruch zu machen.

Aus der Gleichung:

$$(1) \quad p = A \frac{d - \delta}{(2\delta - d)^2}, \quad A = f(t)$$

erhält man die Gleichung einer Drucklinie in der Gestalt:

$$(2) \quad p = \frac{1}{\varepsilon} \frac{(2\delta - d)(d - \delta)}{d};$$

man erkennt, dass diese Gleichung unabhängig von jeder Hypothese über die Natur der Function  $A=f(t)$  gilt. Die Gl. (2) zeigt weiter, dass unsere Drucklinien nach der Theorie Hyperbeln sein sollen, die die  $d$ -Axe in den Punkten  $\delta$  und  $2\delta$  schneiden, mit abnehmendem Coëfficienten  $\varepsilon$  sich mehr und mehr in der Richtung des wachsenden Druckes strecken, und schliesslich für  $\varepsilon=0$  in zwei Gerade  $d=\delta$ ,  $d=2\delta$  übergehen. — Die Scheitelpunkte aller Drucklinien liegen auf einer Geraden, welche der Abscissenaxe in der Entfernung  $\delta\sqrt{2}$  parallel verläuft (für  $N_2O_4$  ist  $\delta\sqrt{2}=2,252$ ). Der Werth des Maximaldruckes  $P$ , welcher den Scheitelpunkten dieser Hyperbeln entspricht, ist  $C/\varepsilon$  gleich, wenn  $C$  eine Constante bedeutet, ändert sich also im umgekehrten Verhältnisse des Empfindlichkeitscoëfficienten  $\varepsilon$ .

Unsere Isothermen gestatten, ohne den theoretischen Weg zu betreten, Drucklinien graphisch zu construiren. Indem wir diejenigen Stellen der Isothermen miteinander verbinden, in denen eine an die Isotherme geführte Tangente unter dem gleichen Winkel gegen die Axe geneigt ist, erhalten wir Drucklinien, deren zwei in der Zeichnung angegeben sind. Wenn auch diese Methode keine genauen Resultate liefern kann, so ist es doch auffallend, wie weit die theoretischen Schlüsse in den experimentellen Drucklinien ihre Bestätigung finden. Es sind dies Hyperbeln, die durch die Punkte  $p=0$ ,  $d=\delta$ ;  $p=0$ ,  $d=2\delta$  gehen; ihre Scheitelpunkte befinden sich auf der Geraden  $d=2,252$  und entsprechen den Druckwerthen von 116 und 522 mm, deren Verhältniss (0,23), wie von der Theorie verlangt wird, dem umgekehrten Verhältnisse der Empfindlichkeitscoëfficienten  $\varepsilon$  für die geführten Drucklinien nahe gleich ist.

Warschau, December 1885.

VI. *Die Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur (Gruppe der Haloidsalze);*  
von W. Müller-Erbach.

Die im 26. Bde. dieser Annalen, p. 409 beschriebenen Versuche über die Dissociation wasserhaltiger Sulfate sind an wasserhaltigen Haloidsalzen weiter fortgesetzt und haben zu den unten mitgetheilten Resultaten geführt. Die Beobachtungen wurden meist wie bei den früher untersuchten Salzen ausgeführt, nur habe ich zuletzt nicht mehr das unverbundene Wasser in demselben Gefässe verdunsten lassen, welches die Versuchsröhren mit den Salzen enthielt. Die Dampfspannung der verschlossenen und am Boden mit Schwefelsäure bedeckten Flaschen musste durch die Vertheilung des verdunstenden Wassers auf mehrere Gefässe der Null viel näher kommen, sodass der der Dissociation hinderliche Gegendruck von Wasserdampf, der früher  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  und mehr Millimeter betrug, als verschwindend klein angesehen werden konnte.

In den meisten Fällen habe ich unter den früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln auch die Dampfspannung der gesättigten Salzlösungen bestimmt, sodass dadurch die Feuchtigkeitsgrenzen für die Luft bezeichnet werden können, bei welchen das Salz verwittert oder zerfliesst. Die ohne weiteres verständlichen Zusammensetzungsformeln sind nach den Abstufungen in der Dampfspannung gebildet, sie drücken einen Unterschied in der Constitution des gebundenen Wassers aus, der sich durch wesentliche Abweichungen im physikalischen Verhalten, ohne irgend eine vorausgehende Veränderung der Salze, also unmittelbar und ganz unzweifelhaft zu erkennen gibt. Ein wiederholt bei der Zerlegung wahrgenommener Stillstand oder wenigstens ein abweichendes Zwischenstadium<sup>1)</sup> lässt sogar vermuthen, dass die in den Formeln enthaltenen näheren Complexe der Verbindungen

1) Müller-Erbach, Ber. d. Berl. Acad. 1885. p. 377.

den übrigen Wassermoleculen ganz abgesondert gegenüberstehen, und die bisher von mir bei der Dissociation beobachteten Volumenveränderungen bestärken mich in dieser Auffassung. Zur Prüfung und Bestätigung der gefundenen Resultate wurden mehrfach die entwässerten Salze durch Hinstellen an feuchte Luft wieder mit dampfförmig aufgenommenem Wasser verbunden und dann von neuem auf ihre Spannung untersucht. Die so gefundenen Werthe, welche bei allen Salzen durch ihre Gleichmässigkeit ausgezeichnet zu sein pflegen, waren bei den Haloidsalzen in keinem Falle von den gewöhnlichen wesentlich abweichend.

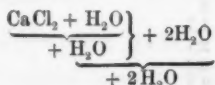
Chlorcalcium.  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Das käufliche Salz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und konnte als hinreichend rein angesehen werden, da die im ersten Versuche verwandten 0,235 g durch Verdunsten und beim Erhitzen zusammen  $114\frac{1}{2}$  mg statt der berechneten 116 mg verloren.

Gewicht des Salzes	Wasser- gehalt	Mittlere Temp.	Relative Spannung
0,235 g	0,116 1 Mol. Wasser = 19 $\frac{1}{3}$ mg	16° (annähernd)	0,12
		16	0,12
		17	0,12
		20	0,09 40 mg verloren
		21°	0,075
		18	0,06
		17	0,06 76 $\frac{1}{2}$ mg verloren
		—	kein $\frac{1}{2}$ mg in 3 Tagen verdunstet
		—	0,015
		21°	0,096 Im ganzen 94 $\frac{1}{2}$ mg verloren
Nachher wurde in 3 Monaten kein Gewichtsverlust mehr bemerkt, beim Erhitzen entwichen noch 19 $\frac{1}{3}$ mg oder genau 1 Mol. Wasser. Das entwässerte Salz zeigte dann, nachdem es 1 $\frac{1}{2}$ Mol. oder 32 mg Wasserdampf aus feuchter Luft aufgenommen hatte, die folgenden Spannungswerthe		} 12° bis 15°	0,010
19 mg rückständ.			0,013
			0,012
			0,012
			0,012 Nachher in 2 Monaten nicht $\frac{1}{2}$ mg verloren

Gewicht des Salzes	Wasser-gehalt	Mittlere Temp.	Relative Spannung
1,001 g	0,498 g 1 Mol. = 82 mg	21°	0,12
		22	0,14
		23	0,11
		22	0,13
		21	0,12
			2 Mol. Wasser oder 163 mg verloren
		18°	0,07
		18 1/2°	0,07
		16 1/2	0,08
		19	0,09
		} 16 bis 19°	0,08
			0,09
			0,09
			0,09
			0,06
			335 mg od. 4,1 Mol. verloren
		—	0,017
		—	0,013
		16°	0,016
		17	0,016
		18	0,012
		23	0,017
		22	0,013

Nach diesen Versuchen müssen vier verschiedene Salze unterschieden werden, das fünfte und sechste Molecül Wasser verdunsten mit der relativen Spannung 0,12, das dritte und vierte mit 0,08, das fünfte mit 0,012 und das sechste hat eine selbst in monatelang fortgesetzter Beobachtung nicht mehr erkennbare Spannung. Dieses Verhalten findet demnach in der folgenden Zusammensetzungsformel seinen Ausdruck:



Die Spannung der gesättigten Lösung des Chlorcalciums betrug 0,34 bei 16°, sodass bei gewöhnlicher Temperatur das Chlorcalcium nur dann aufhören muss zu zerfließen, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Luft weniger als 34 Proc. beträgt, was bekanntlich sehr selten einmal vorkommt. Verwittern kann das krystallisierte Salz erst in einer Atmosphäre von weniger als 12 Proc. Feuchtigkeit.

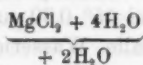
Chlormagnesium  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Das zu dem Versuche benutzte Salz ergab bei der chemischen Untersuchung etwas weniger als die berechnete Menge an Magnesium, und es zeigte sich aus dem Rückstande, der durch wiederholtes Glühen nach dem Benetzen mit Salpetersäure erhalten wurde, dass 2 Proc. an überschüssigem Wasser vorhanden waren. Die Temperaturen sind bei diesem Versuche, der fast 13 Monate dauerte, nicht regelmässig notirt, und ich kann nur die mittlere Wärme von  $12^\circ$  als die untere, wie diejenige von  $22^\circ$  als obere Grenze derselben bezeichnen. Die schon oben erwähnte Eigenschaft mancher Salze, unter dem Einfluss einer trockenen Atmosphäre, in welcher der Gegendruck des Wasserdampfes fehlt, erst nach längerer Zeit eine solche Auflockerung der Molecüle zu erfahren, dass die Dissociationsspannung constant wird, zeigt sich beim Chlormagnesium in besonders auffälliger Weise.

Gewicht des Salzes	Wassergehalt	Gewichtsverlust des Salzes	Gewichtsverlust des unverbundenen Wassers	Relative Spannung
0,2895 g	0,122 g Krystallw. u. 4 mg Feuchtigk.	2 mg (in 1 Tage)		
		1		
		1		
		0,5 (in 5 Tagen)		
		1 (in 16 Tagen)		
		0,5 (in 27 Tagen)		
		4 (in 43 Tagen)		
		1,8	472 mg	0,009
		3	140	0,013
		1,7	208	0,0146
		2,7	144	0,012
		2,8	222	0,011
		3,5	140	0,016
		4,5	340	0,010
		11,5	392	0,012
		3,5 zus. 44,5 mg	720	0,016
			408	0,009
		1,3 mg	142 mg	0,009
		0,2	149	0,0013
		0	842	

Auf 1 Mol. Krystallwasser sind  $20\frac{1}{3}$  mg in Anrechnung zu bringen, und es findet demnach wie beim Chlorcalcium eine Verminderung der Spannung statt, nachdem 2 Mol. Wasser verschwunden sind. Ob die Analogie beider Salze

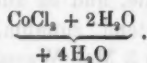
weiter geht, ist erst durch Versuche bei höherer Temperatur zu entscheiden. Vorläufig ist nur eine Unterscheidung der Wassermoleculé nach der Formel:



berechtigt. Die relative Spannung der gesättigten Salzlösung betrug 0,27 bei einer mittleren Temperatur von 18° C.

Chlorkobalt  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Das aus Oxydul und Salzsäure dargestellte Chlorür enthielt krystallisirt  $\frac{3}{4}$  Proc. über die berechnete Wassermenge und zeigte eine sehr gleichmässige Dampfspannung. Für eine Temperatur von 12° bis 14° wurden nämlich folgende Werthe beobachtet: 0,19—0,21—0,19—0,20—0,21—0,22—0,20. Nachdem so 4 Mol. Wasser verdunstet waren, verlor der Rückstand in acht Tagen nicht  $\frac{1}{3}$  mg, er wurde an feuchte Luft gebracht und gab das dann aufgenommene Wasser mit der relativen Spannung von 0,19 wieder ab, sodass dieselbe durchschnittlich zu 0,20 angegeben werden kann. Bei der gesättigten Salzlösung betrug sie 0,67 für eine mittlere Temperatur von 13°, und die Formel des Salzes heisst:



Das Wasser desselben ist also im Vergleiche mit den beiden vorhergehenden Salzen von gleichem Wassergehalt wesentlich abweichend constituirt.

Bromnatrium  $\text{Na}_2\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Das zu dem Versuche benutzte Salz enthielt etwas überschüssiges Wasser und ergab die folgenden Werthe:

14° mittlere Temperatur,	0,27 relative Spannung
14   "       "	0,27   "       "
13   "       "	0,26   "       "
12   "       "	0,24   "       "
11   "       "	0,25   "       "
12   "       "	0,25   "       "

Schliesslich waren von den ursprünglichen 69 mg Wasser noch 12 mg vorhanden, welche bei mässigem Erwärmen entwichen. Die ganze Menge des Krystallwassers verdunstet

40°

demnach mit derselben Spannung. Das an feuchter Luft wieder mit Wasser verbundene Salz zeigte mit dem vorigen übereinstimmend die relative Spannung 0,26 und 0,25, die gesättigte Salzlösung bei 15° 0,60 und bei 13° 0,57. Weil bei der Verdampfung alle Wassermoleculé gleichartig erscheinen, so ist eine von der gewöhnlichen abweichenden Zusammensetzungsformel nicht angezeigt.

An dem krystallisirten Jodnatrium konnte ich trotz wiederholter Versuche bis jetzt constante Spannungswerthe nicht erhalten, weil in der für die Bestimmungen erforderlichen längeren Zeit jedesmal die von Girault<sup>1)</sup> beschriebene Umsetzung in Mehrfach-Jodnatrium erfolgte.

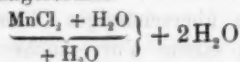
Manganchlorür  $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Nach früheren Beobachtungen Graham's verliert das Salz über Schwefelsäure im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Wasser und ein drittes nach Brandes bei längerem Erhitzen bis 100°. Meine Versuche ergaben zunächst bei 16—17° eine Abscheidung von zwei Wassermoleculen mit der Spannung 0,16 bis 0,18, dann eine weitere ziemlich lebhaftere Zersetzung bei 100°, die nach einiger Zeit schwächer wurde, und es auch bei 112° blieb, aber bei 120° wieder bedeutend zunahm. Nach dreistündigem Erhitzen bis 121° waren 3 Mol. Wasser verdampft, das vierte war selbst nach achtstündigem Erhitzen bis 150° noch vorhanden und entwich dann schnell bei höherer Temperatur. Eine vollständigere Versuchsreihe ist die folgende, die bei Temperaturen zwischen 13 und 15° erhalten wurde.

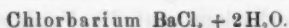
Gewicht des Salzes	Wassergehalt	Gewichtsverlust des Salzes	Gewichtsverlust des unverbundenen Wassers	Relative Spannung
0,403 g	0,147 g	7 mg		
		3	16 mg	0,19
		9	49	0,16
		10	54 $\frac{1}{3}$	0,18
		11	62 $\frac{1}{3}$	0,18
		8	47 $\frac{1}{3}$	0,17
		18 $\frac{1}{3}$	121	0,16
		10	70	0,14

1) Girault, Journ. de Pharm. 27. p. 390.

Zusammen waren  $76\frac{1}{2}$  mg in 32 Tagen verloren, dann wurde in 14 Tagen nicht  $\frac{1}{2}$  mg abgegeben, und nach der Aufnahme von Wasserdampf aus der Luft zeigte sich von neuem mehrere Tage lang die relative Spannung 0,18. Das dritte und vierte Wassermolecul des Manganchlorürs stimmen demnach in ihrem Verhalten überein, das erste und zweite sind von ihnen wie unter einander verschieden, sodass sich die Zusammensetzungsformel:



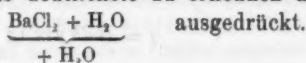
ergibt. Die relative Spannung der gesättigten Lösung betrug 0,50 bei  $9^\circ$ .



Das durch Umkrystallisiren gereinigte käufliche Salz wurde zu den Versuchen verwandt, die Versuchstemperatur lag meist zwischen  $12^\circ$  und  $14^\circ \text{C.}$ :

Gewicht des Salzes	Wassergehalt	Gewichtsverlust des Salzes	Gewichtsverlust des unverbundenen Wassers	Relative Spannung
0,395 g	0,058 g	0 mg in 5 Tagen		
		0,5 " 2 "		
		2 " 4 "	70 mg	0,03
		2,2 " 6 "	94	0,024
		4,3 " 9 "	170	0,025
		2,2 " 4 "	64	0,034
		11,8 " 19 "	325	0,036
		5 " 16 "	250	
		0 " 9 "		
		2 mg	275 mg	0,007
		0,5	170	0,003
		1,5	320	0,005
		0,9	220	0,004
		1,6	333	0,005
		7	1420	0,005

Mit der grösseren Spannung von durchschnittlich 0,03 waren 28 mg Wasser verdunstet, mit der geringeren  $13\frac{1}{2}$  mg, und es wurden durch Erhitzen noch 16 mg ausgetrieben, sodass  $57\frac{1}{2}$  mg statt der berechneten 58 vorhanden waren. Der Unterschied in der Stellung der beiden Wassermoleculé gibt sich wieder auf das deutlichste zu erkennen und wird durch die Formel:



Als relative Spannung für die gesättigte Chlorbariumlösung fand ich 0,89 bei 19°. Da nun Chlorbarium und Chlornatrium sich aus der wässerigen Lösung gegenseitig nicht verdrängen, so war es von Interesse, nach den Gewichtsverlusten die Dampfspannung einer Lösung zu bestimmen, welche einen festen Ueberschuss an festem Chlornatrium wie an Chlorbarium enthielt. Die gesättigte Chlornatriumlösung hat für sich bei 13,9° eine relative Spannung von 0,744. Als ihr nun überschüssiges Chlorbarium zugegeben wurde, fand ich in einem Vorversuche für Temperaturen zwischen 18° und 20° Spannungswerthe von 0,74 bis 0,77, also nahe dem der Lösung von Chlornatrium allein. Der Einfluss des Chlorbariums auf die Verdampfung der gesättigten Kochsalzlösung ist demnach jedenfalls gering, doch beabsichtige ich, diesen und ähnliche an ältere barometrische Messungen sich anschliessende Versuche mit genauerer Beobachtung der Temperatur zu wiederholen. Aus dem Gewichte des verdunsteten Wassers können nämlich nach der von mir angegebenen Methode mittelst eines einfachen Registrirapparates die mittleren Temperaturen recht bequem und doch mit grosser Genauigkeit bestimmt werden, wie ich demnächst an einer anderen Stelle näher mittheilen werde.

## VII. Ueber die Formeln von Müller und Dub für cylindrische Electromagnete; von Dr. A. von Waltenhofen in Wien.

Die empirische Formel, welche Müller für die Beziehungen zwischen der magnetisirenden Kraft  $x = ni$  und dem durch dieselbe hervorgebrachten magnetischen Momente  $y$  aufgestellt hat, lautet bekanntlich:

$$(1) \quad x = Ad^{3/2} \operatorname{tg} \frac{y}{Bd^3}$$

oder:

$$(2) \quad y = Bd^3 \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{x}{Ad^{1/2}},$$

wobei  $n$  die Windungszahl der Magnetisirungsspirale,  $i$  die Stromstärke und  $d$  den Stabdurchmesser bedeuten, während  $A$  und  $B$  Constante sind.

Bezüglich dieser Constanten hat schon Müller<sup>1)</sup> auf eine Abhängigkeit derselben von der Länge der Magnetisirungsspirale (bezw. Stablänge) hingewiesen und ein Paar Versuchsergebnisse angeführt, welche eine verkehrte Proportionalität des Coëfficienten  $A$  mit der Länge der Magnetisirungsspirale andeuten sollen.

Vom Coëfficienten  $B$  sagt Müller, dass derselbe nicht, „wie man beim ersten Anblicke vermuthen könnte“, den Stablängen proportional sei, sondern von dieser Proportionalität so weit abweiche, dass man dieselbe nur, „wenn es sich um eine allererste ganz grobe Annäherung handelt“ annehmen könnte.

Die Frage nach der Bedeutung des Coëfficienten  $B$  habe ich in meiner Abhandlung: „Ueber die Grenzen der Magnetisirbarkeit des Eisens und des Stahles“<sup>2)</sup> bereits erledigt. Ich habe dort nämlich gezeigt, dass der Coëfficient  $B$  mit der Stablänge proportional sein müsse, da diese Proportionalität aus der von mir ebendort nachgewiesenen Unabhängigkeit des magnetischen Maximums der Gewichtseinheit Eisen von der Form der Magnete als nothwendige Folgerung sich ergibt; dass also:

$$(3) \quad B = bl$$

gesetzt werden kann, wobei  $l$  die Stablänge bedeutet, und  $b$  eine absolute Zahl ist.

Auch den Werth dieser Zahl  $b$  habe ich in jener Abhandlung nachgewiesen, nämlich  $b = 144$  für das Millimeter-Milligrammsystem, folglich:

$$(4) \quad b = 14,4$$

für das Centimeter-Grammsystem.<sup>3)</sup>

1) Müller, Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik; Braunschweig, Vieweg. 1849. p. 517 u. 518.

2) A. v. Waltenhofen, Pogg. Ann. **137**, p. 529 u. 532. 1869.

3) Die Grösse  $b$  hat nämlich die Dimension  $[l^{-1/2} m^{1/2} t^{-1}]$ , wie man leicht findet, wenn man erwägt, dass für das magnetische Maximum aus Formel (2) der Ausdruck  $\bar{y} = 90 B d^2 = 90 b l d^2$  folgt. Wir denken uns nämlich  $B$  so bestimmt, dass die Bogen in Graden ausgedrückt werden.

Ueber den Coëfficienten  $A$  der Müller'schen Formel bin ich lange nicht in's Klare gekommen. Auch in meiner oben citirten Abhandlung habe ich mich noch darauf beschränkt, die von Müller angenommene verkehrte Proportionalität mit der Spiralenlänge als unhaltbar zu bezeichnen. Die Berechnungen aber, mit welchen es mir gelungen ist, die Uppenborn'sche Regel über die Bewickelung der Electromagnete der dynamoelectrischen Maschinen theoretisch zu begründen<sup>1)</sup>, haben mich nebenbei auch zu mathematischen Betrachtungen geführt, welche über den Zusammenhang des Coëfficienten  $A$  mit der Stablänge einigen Aufschluss geben.

Ich bin dabei von der Formel:

$$(5) \quad y = 45 \frac{B}{A} \cdot d^{1/2} \cdot x$$

ausgegangen, welche ich in der ersten Abhandlung meiner „electromagnetischen Untersuchungen“<sup>2)</sup> aufgestellt habe, indem ich nachwies, dass dieselbe (in der Regel bis ungefähr zur halben magnetischen Sättigung) besser zutrifft, als die aus der Müller'schen Formel für sehr kleine  $x$  sich ergebende:

$$(6) \quad y = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{B}{A} \cdot d^{1/2} \cdot x.$$

Verbindet man nun meine Formel (5) mit der Gleichung:

$$(7) \quad y = k \sqrt{l d} \cdot x,$$

welche ich in meiner oben citirten Abhandlung über die Electromagnete der Dynamomaschinen (die Uppenborn'sche Regel betreffend) aus Lehrsätzen von Dub und W. Thomson abgeleitet habe<sup>3)</sup>, und in welcher  $k$  eine Constante be-

Ausführlichere historische und sachliche Angaben über die Ermittlung des Werthes von  $B$  habe ich im ersten Hefte des Jahrganges 1886 der „Zeitschr. f. Electrotechn.“ (p. 2 u. ff.) mitgetheilt.

1) A. v. Waltenhofen, Zeitschr. f. Electrotechn. 2. p. 161. 1884. Auch Centralbl. f. Electrotechn. 6. p. 450. 1884.

2) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. 52. p. 107. 1865.

3) Ich weiss nicht, ob dies von anderer Seite bereits geschehen ist. Der eine der beiden Lehrsätze ist der bekannte Durchmessersatz von Dub, welcher wohl in den meisten Lehrbüchern vorkommt. Der andere ist

deutet  
(Form

(8)

worau  
angen  
Quadr

D  
magne  
höher  
das L  
da die  
meine  
zwischen  
Sättig

so wir  
gedrük

(9)

wohl  
nachv  
cien  
niss  
angen  
länge

I  
Zusan  
handl  
schrif

ein vie  
Abhan  
Pogg.

1)

2)

u. 795  
suchu

3)

die N  
meiner  
bezeich

deutet, so erhält man mit Benutzung des Werthes  $B = bl$  (Formel 3) nach einigen Abkürzungen:

$$(8) \quad Al^{1/2} = \frac{45b}{k},$$

woraus hervorgeht, dass der Coëfficient  $A$  nicht, wie Müller angenommen hat, mit der Spiralenlänge, sondern mit der Quadratwurzel der Stablänge verkehrt proportional ist.

Da die Müller'sche Formel, wie ich in meinen electromagnetischen Untersuchungen nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, erst bei höheren Sättigungsgraden Geltung hat, während bis dahin das Lenz-Jacobi'sche Proportionalitätsgesetz zutrifft, und da die Grenze der Gültigkeit dieses letzteren (welche nach meinen Erfahrungen zwischen 30 und 50 Proc., meistens zwischen 40 und 50 Proc. der vollständigen magnetischen Sättigung gelegen war) sich nicht genau bestimmen lässt<sup>2)</sup>, so wird man ein genaues Zutreffen der in der Gl. (8) ausgedrückten Relation:

$$(9) \quad Al^{1/2} = \text{Const.}$$

wohl nicht erwarten können. Es lässt sich aber wenigstens nachweisen, dass die verkehrte Proportionalität des Coëfficienten  $A$  mit der Quadratwurzel der Stablängen den Ergebnissen der Versuche viel näher kommt, als die von Müller angenommene verkehrte Proportionalität mit den Spiralenlängen.

Dies ergibt sich beispielsweise aus der nachstehenden Zusammenstellung, welche ich meiner bereits citirten Abhandlung im Januarhefte des Jahrganges 1886 der „Zeitschrift für Electrotechnik“ entnehme<sup>3)</sup>:

ein viel weniger bekannter Satz, welchen Dub aus dem in meiner citirten Abhandlung angeführten Theorem von W. Thomson hergeleitet hat. Pogg. Ann. 120. p. 562. 1863.

1) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. 52. p. 107. 1865.

2) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. 52. p. 105. 1865 u. 61. p. 794 u. 795. 1870 [zweite Abhandlung meiner „electromagnetischen Untersuchungen“].

3) Die in dieser Abhandlung vorkommenden römischen Zahlen sind die Nummern, mit welchen die betreffenden Magnetisirungsspiralen in meinen früheren Abhandlungen bezeichnet erscheinen oder künftig hin bezeichnet werden sollen. Die Daten der hier stehenden kleinen Tabelle

Spirale	Länge der Spirale	Länge des Stabes	Coëfficient $A$
II	9,1	10,3	623
III	30,0	33,0	425
IV	54,0	57,0	229

Man sieht sofort, dass das Verhältniss  $623/425 = 1,466$  viel näher mit  $\sqrt{33,0}/\sqrt{10,3} = 1,79$  als, wie es nach Müller's Annahme sein sollte, mit  $30,0/9,1 = 3,297$  übereinstimmt; ebenso  $623/229 = 2,7$  viel besser mit  $\sqrt{57,0}/\sqrt{10,3} = 2,35$  als, wie es die Müller'sche Annahme verlangen würde, mit  $54,0/9,1 = 5,9$ . Uebrigens hat ja Müller selbst diese seine Annahme als noch einer weiteren Prüfung bedürftig bezeichnet.

Zur Relation 9 gelangt man auch, wenn man die von Müller für schwächere Magnetisirungen aufgestellte Näherungsformel (6) mit der Formel (7) verbindet. Man erhält dann:

$$(10) \quad AI^{1/2} = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{b}{k} = 57,3 \frac{b}{k}$$

anstatt der Gl. (8).

Wir wollen diese Constante mit  $a$  bezeichnen, nämlich:

$$(11) \quad 57,3 \frac{b}{k} = AI^{1/2} = a$$

setzen und den numerischen Werth derselben zu ermitteln suchen.<sup>1)</sup>

Den Werth von  $b$  habe ich in der Gl. (4) bereits gegeben, nämlich  $b = 14,4$ . Es handelt sich also noch um den Werth von  $k$ , nämlich des Coëfficienten in der Formel (7).

finden sich p. 95 und 113 der bereits citirten ersten Abhandlung meiner electromagnetischen Untersuchungen und p. 502 und 517 des citirten Müller'schen Berichtes. p. 113 der besagten Abhandlung sind übrigens folgende Berichtigungen anzubringen. In der Tabelle soll für Spirale I in der Rubrik  $B$  statt 11740 die Zahl 13093 und in der fünften Zeile von unten statt 1,47 die Zahl 1,147 stehen.

1) Man könnte dabei auch von der Gl. (8) ausgehen, ich habe mich jedoch überzeugt, dass der aus (11) abgeleitete Werth von  $a$  im Allgemeinen besser mit den Versuchen stimmt, ungeachtet des zu Gunsten der Formel (5) (die der (8) zu Grunde liegt) angeführten Umstandes.

Aus meinen Versuchen, von welchen ich später einige anführen werde, habe ich die Zahl:

$$(12) \quad k = 0,135 \quad \text{abgeleitet.}$$

Demnach ergibt sich für den Coëfficienten  $A$  der Müller'schen Formel die Gleichung:

$$(13) \quad A^{1/2} = a = \frac{57,3 \times 14,4}{0,135} = 6112$$

und somit die Müller'sche Formel selbst, mit den von mir gegebenen Ergänzungen:

$$(14) \quad y = 14,4 \, l d^2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\sqrt{l}}{6112 \, d^{3/2}} \cdot x \quad \text{oder:}$$

$$(15) \quad y = 14,4 \, l d^2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\sqrt{l} \cdot n i}{6112 \, d^{3/2}}.$$

In wie weit diese Formel den Ergebnissen der Versuche sich anschliesst, mag aus der nachstehenden Zusammenstellung entnommen werden. In derselben bedeuten:  $l$  und  $d$  die Länge und den Durchmesser des Eisenkernes in Centimetern,  $n$  die Windungszahl,  $i$  die Stromstärke in Ampère,  $y$  das berechnete und  $y'$  das beobachtete magnetische Moment des Cylinders in absolutem Maasse des Centimeter-Gramm-Systems.

Die Versuche mit dem Electromagnet I findet man in der schon wiederholt erwähnten ersten Abhandlung meiner electromagnetischen Untersuchungen; Versuche mit dem Electromagnet X enthält meine Abhandlung „Ueber electromagnetische Tragkraft“. <sup>1)</sup> Der angeführte Versuch mit dem Electromagnet XI wurde mit demselben Apparate, <sup>2)</sup> wie die vorstehenden Versuche, ausgeführt, um die Formel 7 zu prüfen und meine Annahme (Gleichung 9) über die Bedeutung des Coëfficienten  $A$  der Müller'schen Formel. <sup>3)</sup> Denselben

1) v. Waltenhofen, Wien. Ber. 61. p. 745. 1870.

2) Mein bei allen diesen Versuchen benutztes Electromagnetometer [ein Schlittenapparat, auf welchem der Electromagnet und eine Compensationspirale zu beiden Seiten einer Messtischbussole mit kurzer (3 cm) Nadel verschiebbar angebracht sind] ist in seiner ursprünglichen Form beschrieben in meiner Abhandlung Pogg. Ann. 121. p. 431. 1863.

3) Ich habe schon vor zwei Jahren, als ich die vorhin citirte Abhandlung über die Electromagnete der Dynamomaschinen schrieb, die

Zweck hatten die Versuche mit den grösseren Electromagneten XIII und XIV, deren ersterer einem Electromagnet-schenkel einer Schuckert'schen Maschine (Modell  $E L_1$ ) nachgebildet ist. Bei diesen im electrotechnischen Institute in Wien gemachten Versuchen benutzte ich ebenfalls einen nach Art meines Electromagnetometers gebauten, jedoch in grösseren Dimensionen ausgeführten Schlittenapparat, der auf zwei festen Dreifussstativen mit Stellschrauben ruhte. Auf demselben waren zwei ganz gleiche Magnetisirungsspiralen verschiebbar, deren jede 192 Windungen (in 8 Lagen zu 24 Windungen) eines 4 mm dicken wohlisolirten Kupferdrahtes hat. Die Länge einer jeden dieser Spiralen beträgt 13,5 cm, die Weite 7 cm und das magnetische Moment, im Mittel aus mehreren Versuchen und in befriedigender Uebereinstimmung mit dem aus den Abmessungen der Spirale berechneten Werthe,  $17355 \text{ C}^{\frac{1}{2}}\text{G}^{\frac{1}{2}}\text{S}^{-1}$  bei der absoluten Stromeinheit, folglich 1735,5 bei 1 Ampère.

In die eine dieser Spiralen wurde der 13,5 cm lange und 7 cm dicke eiserne Cylinder XIII eingeschoben, so, dass er der zur Messung der Ablenkungen dienenden Bussole (welche, so wie jede der beiden Spulen, gleichfalls auf einem Schlitten des Apparates verschiebbar ist)<sup>1)</sup> in der ersten Hauptlage, westlich von derselben, in einem Abstände von 113,25 cm (von Mitte zu Mitte gemessen) gegenüber lag. Oestlich von der Bussole ruhte die zweite Spule (ohne Eisenkern) und diente nur als Compensationsspirale. Bei gleichem Abstände beider Spiralen zu beiden Seiten der Bussole war die Compensation eine so vollständige, dass die Bussolennadel, wenn beide Spiralen leer, aber in entgegengesetztem Sinne verbunden, in die Stromleitung eingeschaltet waren, selbst ein Strom von 20 Ampère nicht die geringste Ablenkung der

Zahlenwerthe für  $k$  und  $a$  (Formel 7 und 11) zu ermitteln versucht. Zur Prüfung der Resultate meiner damaligen Rechnungen diene eben auch der hier aufgezählte Versuch mit dem Electromagnet XI.

1) Die drei Schlitten sind auf einer über 2 m langen, aus zwei starken, parallelen hölzernen Schienen (nach Art der Wangen einer Drehbank) bestehenden Bank verschiebbar und haben zwischen deren Wangen (wie die Docke einer Drehbank) ihre Führung.

Buss-  
stabe-  
netis-

27 cm  
desse-  
schie-  
Läng-  
das a-  
sation-  
Stab-  
219,3  
der S-  
von d-  
samm-  
Mome-  
des m-

I  
obach-  
Stabli-

Nr.

XI  
I  
X  
XIII  
XIV

I  
beoba-  
dings  
dessha-  
Verlan-  
netisin-  
ist (m-  
Stücke

1)  
tischen  
p. 485.

Bussolennadel bewirkte. Die nach dem Einlegen des Eisenstabes gemessenen Ablenkungen konnten also als vom Magnetismus des Eisenkernes allein herrührend angesehen werden.

Anders war die Anordnung bei der Untersuchung des 27 cm langen und 7 cm dicken eisernen Cylinders XIV. Zu dessen Aufnahme wurden beide Spulen (durch Zusammenschieben ihrer Schlitten) zu einer einzigen von doppelter Länge verbunden, während der Schlitten mit der Bussole an das andere Ende der Doppelschiene (wo früher die Compensationsspirale war) gebracht wurde. Die Entfernung zwischen Stab und Bussole (von Mitte zu Mitte gemessen) betrug jetzt 219,3 cm. Bei dieser Anordnung fand keine Compensation der Spiralenwirkung auf die Nadel statt, und musste daher von dem aus der beobachteten Ablenkung berechneten Gesamtmomente das der jeweiligen Stromstärke entsprechende Moment der Doppelspirale abgezogen werden, um das Moment des magnetisirten Stabes zu erhalten.

Bei allen in der nachstehenden Tabelle angeführten beobachteten Momenten ist die bekannte Correction wegen der Stablänge angebracht worden.

Nr.	$l$	$d$	$n$	$i$	$y$	$y'$
XI	9,05	1,0	26	8,88	839	785
I	10,3	2,8	144	4,6	4018	4700
X	18,1	1,0	52	12,45	6326	5860
XIII	13,5	7,0	192	20,5	69346	74981
XIV	27,0	7,0	384	19,6	363110	344729

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werthen der magnetischen Momente ist allerdings keine genaue und kann auch keine genaue sein, schon desshalb nicht, weil die Müller'sche Curve in ihrem ganzen Verlaufe gegen die Abscissenaxe concav, die wirkliche Magnetisirungscurve aber anfangs convex und erst später concav ist (mit einem mehr oder weniger ausgedehnten geradlinigen Stücke zwischen dem convexen und concaven Theile).<sup>1)</sup> Die

1) Näheres hierüber enthalten meine bereits citirten „electromagnetischen Untersuchungen“. Vgl. Pfaundler's Lehrbuch der Physik 3. p. 485.

Uebereinstimmung ist aber immerhin eine solche, dass es für praktische Zwecke einen grossen Werth hat, die hier ermittelten Zahlenwerthe der Coëfficienten  $a$  und  $b$  (Gleichungen 13 und 4) zu kennen, worauf ich später noch zurückkommen werde.

Dasselbe gilt von dem (in Gleichung 12 gegebenen) Werthe des Coëfficienten  $k$  der Formel 7. Ich habe denselben gleichfalls aus den vorstehenden Versuchen abgeleitet und dadurch die für praktische Zwecke sehr nützliche Formel:

$$(16) \quad y = 0,135 \sqrt{F d} \cdot n i$$

gewonnen. Dieselbe ist freilich nur innerhalb der Grenzen der Gültigkeit des Lenz-Jacobi'schen Proportionalitätsgesetzes anwendbar. Da es aber eben sehr weite Grenzen sind, innerhalb welcher dieses Gesetz Geltung hat,<sup>1)</sup> ist die angeführte Formel von grosser Wichtigkeit.

In wie weit die nach dieser Formel berechneten Werthe von magnetischen Momenten mit den beobachteten übereinstimmen, zeigt folgende Zusammenstellung, in welcher die vorkommenden Bezeichnungen die bereits angegebenen Bedeutungen haben.

Nr.	$l$	$d$	$n$	$i$	$y$	$y'$
XI	9,05	1,0	26	8,83	843	785
I	10,3	2,8	144	4,6	4948	4700
X	18,1	1,0	52	12,45	6733	5860
XIII	13,5	7,0	192	20,5	69730	74981
XIV	27,0	7,0	384	19,6	377146	344729

Die hier aufgezählten Electromagnete waren sämmtlich von der Art, dass die Höhlungen der Magnetisirungsspiralen von den Eisenkernen vollständig ausgefüllt waren. Bei XIII und XIV waren die Spulen und deren Eisenkerne auch gleich lang.<sup>2)</sup> Diese Art von Electromagneten ist die praktisch wichtigste, da sie zunächst in Betracht kommt, wenn es sich

1) Siehe die erste dieser eben citirten Abhandlungen p. 105 und die zweite p. 794 und 795.

2) Bei XI, I und X waren die Stäbe etwas Weniges länger, als die Spiralen.

darum handelt, die Berechnung der Electromagnete der Dynamomaschinen anzubahnen, deren Schenkel diese oder eine im wesentlichen gleichartige Magnetform haben. Ist nämlich der Eisenkern ein Cylinder von nicht kreisförmigem Querschnitte oder ein Prisma, so hat man in den vorstehenden Formeln für  $d$  nur den Durchmesser eines Kreises zu setzen, der mit dem Querschnitte des zu berechnenden Eisenkerns gleichen Flächenraum hat.<sup>1)</sup>

Der Werth des Coëfficienten  $b$  (Gleichung 4) hängt mit dem magnetischen Maximum zusammen und würde nur dann eine Aenderung erfahren, wenn neuere Untersuchungen einen anderen als den von mir berechneten Werth<sup>2)</sup> für das Maximummoment der Gewichtseinheit ergeben sollten. Hingegen behalte ich mir vor, die vor der Hand in erster Annäherung ermittelten Zahlenwerthe für  $a$  und  $k$  (Gleichungen 13 und 12) noch durch weitere Versuche zu prüfen und nöthigenfalls zu corrigiren, wobei ich jedoch hauptsächlich darauf bedacht sein werde, die Formeln für dicke Stäbe (wie sie eben als Magnetschenkel bei Dynamomaschinen vorkommen) mit den Versuchen in Einklang zu bringen, da ich bei dieser Arbeit vornehmlich praktische Bedürfnisse im Auge habe.

In dieser Hinsicht war es bis jetzt sehr schlecht bestellt. Wenn Jemand z. B. gefragt hätte: Wie lang muss ein 9 cm dicker Eisencylinder gemacht werden, wenn derselbe, mit einer Bewickelung von je 16 Windungen für jeden Centimeter seiner Länge, bei einem magnetisirenden Strome von 10 Ampère eine magnetische Sättigung von 30 Proc. erreichen soll? oder: wie gross ist das magnetische Moment (beziehungsweise der Sättigungsgrad), welches (oder welchen) ein 40 cm langer und 8 cm dicker, mit 600 Windungen bewickelter Eisencylinder durch einen Strom von 20 Ampère erreicht? so hätte er mit diesen Fragen Probleme aufgeworfen, welche man mit Hälfte der bisher bekannten empiri-

1) Dies folgt aus den Lehrsätzen IV und V der zweiten Abhandlung meiner electromagnetischen Untersuchungen, p. 781.

2) 212,5 absolute Momenteinheiten des C.-G.-S.-Systems pro Gramm oder 2125 Gauss'sche Einheiten pro Milligramm. Siehe Pogg. Ann. 137. p. 529. 1869.

schen Formeln (ohne Vorversuche anzustellen oder aufzusuchen und nachzurechnen) auch nicht mit der entferntesten Annäherung zu lösen vermocht hätte; ja, nicht einmal die Grössenordnung wäre man zu bestimmen im Stande gewesen, welcher das einem solchen Zahlenbeispiele entsprechende magnetische Moment angehören dürfte. In der That hätte ja die Lösung solcher Aufgaben entweder die Kenntniss der Coëfficienten der Müller'schen Formel vorausgesetzt oder die Kenntniss des Zahlenwerthes des erst von mir eingeführten Coëfficienten  $k$  der Formel 7, in welcher ich zwei Lehrsätze von Dub in eine einzige Gleichung zusammengefasst habe.

Die in der vorliegenden Abhandlung gegebenen Aufschlüsse über diese Coëfficienten gestatten nun die Lösung solcher Aufgaben in einfachster Weise, wie später gezeigt werden soll.

Eine grosse Genauigkeit wird sich dabei freilich nicht erreichen lassen, denn empirische Formeln von solcher Einfachheit, wie die hier zur Anwendung kommenden, können die äusserst verwickelten Beziehungen, nach welchen der Electromagnetismus auch bei gleichen magnetisirenden Kräften von den Abmessungen des Stabes und der Spirale in Wirklichkeit abhängig sein mag, unmöglich in genau zutreffender Weise darstellen, sondern nur im Grossen und Ganzen und in einer ersten Annäherung.

Dies genügt aber auch vollständig für die praktischen Bedürfnisse, welche ich mit dieser Arbeit hauptsächlich berücksichtigt habe, indem ich insbesondere die Möglichkeit anbahnen wollte, den Einfluss der bei den Electromagneten dynamoelectrischer Maschinen in Betracht kommenden constructiven Verhältnisse, und die in solchen Electromagneten bei gewissen Stromstärken voraussichtlich eintretenden Sättigungsgrade der Rechnung zugänglich zu machen. Es werden noch viele experimentelle Arbeiten erforderlich sein, bis man auf diesem Wege erhebliche Erfolge wird erzielen können; aber vor allem musste damit begonnen werden, die in ihrer bisherigen Unbestimmtheit für solche Zwecke ziemlich werthlosen empirischen Gesetze soweit zu vervollständigen und zu

präcis  
Rech

beispi  
über  
finden

V  
und d  
so er  
von d  
der A  
(17)

F  
netisc

„Sätti  
in Pr  
Gleich  
wir m

(18)

I  
Cylind

zahl,  
 $n = n$

(19)

oder:

(20)

I  
ersten

$p = 3$

$l = 6$

Läng

Bewic

wird)

Sättig

1)

Maass

Ann.

präcisiren, dass sie in unmittelbar zu ziffermässigen Rechnungen geeigneten Formeln ausgedrückt sind.

Bevor wir auf die Lösung der oben angeführten Zahlenbeispiele zurückkommen, mögen noch einige Bemerkungen über die Berechnung der magnetischen Sättigung Platz finden.

Wird das Maximalmoment eines Grammes Eisen = 212,5 und das specifische Gewicht desselben = 7,78<sup>1)</sup> angenommen, so ergibt sich für das Maximalmoment  $y$  eines Eisenstabes von der Länge  $l$  und vom Durchmesser  $d$  (in Centimetern) der Ausdruck:  $y = 212,5 \times 7,78 \times (\pi/4) l d^2$ , also:

$$(17) \quad \bar{y} = 1298 l d^2.$$

Bedeutet  $y$ , wie bisher, das thatsächlich vorhandene magnetische Moment, so ist  $y/\bar{y}$  die Grösse, welche ich den „Sättigungsgrad“ genannt habe, und  $100 y/\bar{y}$  die „Sättigung in Procenten“. Durch Division der Gleichung 16 durch die Gleichung 17 erhält man für die Sättigung in Procenten, die wir mit  $p$  bezeichnen wollen, den Ausdruck:

$$(18) \quad p = 100 y/\bar{y} = 0,0104 \sqrt{l d^{-3}} \cdot n i.$$

Ist ferner angenommen, dass auf eine Längeneinheit des Cylinders, d. h. auf 1 cm seiner Länge  $l$  eine bestimmte Anzahl, z. B.  $m$  Windungen kommen sollen, so ist offenbar  $n = m l$  zu setzen und:

$$(19) \quad p = 0,0104 \sqrt{l^3 d^{-3}} \cdot m i,$$

oder:

$$(20) \quad l = 21 \left( \frac{p}{m i} \right)^{2/3} d.$$

Diese letztere Formel gibt unmittelbar die Lösung der ersten von den beiden vorstehenden Aufgaben, wenn man  $p = 30$ ,  $m = 16$ ,  $i = 10$  und  $d = 9$  setzt. Man erhält dann  $l = 62$  cm. Ein 9 cm dicker Eisencylinder muss also eine Länge von 62 cm haben, wenn er bei der vorgeschriebenen Bewickelung (die dann  $62 \times 16 = 992$  Windungen ausmachen wird) durch einen Strom von 10 Ampère eine magnetische Sättigung von 30 Proc. erreichen soll. Wir setzen bei dieser

1) Denselben Werth hat W. Weber in seinen electrodynamischen Maassbestimmungen für das specifische Gewicht des Eisens angenommen.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXVII.

Rechnung Proportionalität zwischen Magnetismus und Stromstärke voraus, auf welchen Umstand wir später noch zurückkommen werden.

Zur Berechnung der zweiten Aufgabe hätte man zunächst in Formel 16  $l = 40$ ,  $d = 8$ ,  $n = 600$  und  $i = 20$  zu setzen. Man erhält dann  $y = 1159150$  für das Moment. Für das Maximalmoment ergibt sich nach Formel 17  $\bar{y} = 3322830$ , folglich für die Sättigung  $p = 35$  Proc.

Die Berechnung von Aufgaben, welche sich auf die magnetische Sättigung beziehen, kann auch mit Hülfe der Müller'schen Formel geschehen, und zwar unabhängig von der Annahme der Proportionalität zwischen Magnetismus und Stromstärke.

Soll die Sättigung  $p = 100 y / \bar{y}$  erreicht werden, so muss  $y = (p/100) \bar{y}$  sein, folglich nach Formel 15:

$$\frac{p}{100} \bar{y} = 14,4 l d^2 \arctg \frac{\sqrt{l} \cdot n i}{6112 d^{3/2}}.$$

Nun erhält man aber  $\bar{y}$  unter Voraussetzung eines unendlich grossen Werthes von  $ni$ , also indem man den Bogen der Tangente  $= 90$  setzt, so, dass  $y = 14,4 \times 90 l d^2$ ; demnach wird:

$$\frac{p}{100} \times 14,4 \times 90 l d^2 = 14,4 l d^2 \arctg \frac{\sqrt{l} \cdot n i}{6112 d^{3/2}},$$

woraus nach einigen Abkürzungen folgende Formeln sich ergeben:

$$(21) \quad p \frac{10}{9} \arctg \frac{\sqrt{l} \cdot n i}{6112 d^{3/2}}, \quad (22) \quad i = \frac{6112 d^{3/2}}{n \sqrt{l}} \operatorname{tg} 0,9 p.$$

Die letztere Formel dient zur Berechnung der zur Erreichung eines gewissen Sättigungsgrades erforderlichen Stromstärke.

Am Schlusse dieser Abhandlung sei mir noch eine Bemerkung gestattet, welche sich auf einen in der „Zeitschrift für Electrotechnik“ vor Kurzem erschienenen Aufsatz: „Beiträge zur Anwendung der Gesetze des Electromagnetismus für praktische Zwecke,“ bezieht. In diesem Aufsätze habe ich gesagt, dass der Werth des Coëfficienten  $k$  zwischen 0,1 und 0,2 liege und für dickere Stäbe grösser angenommen

werd  
Coëf  
(5500  
Zusa  
gege  
setze  
führt

diese  
suche  
ten,  
über  
ich f  
einflu  
selbe  
sulta  
für k  
wohl  
irreg  
zurück  
einge

VI  
ül  
(Aus

Litu  
Anza  
gekon  
liegen  
bezüg  
v  
sche l  
1)

werden müsse, als für dünnere; ebenso, dass der Werth des Coëfficienten  $a$  mit der Stabdicke innerhalb weiter Grenzen (5500 und 3500) variiren könne. Endlich habe ich in einem Zusatze noch eine Modification der Formel 7 (bezw. 16) angegeben, in welcher ich, abweichend von den Dub'schen Gesetzen, die Potenzen  $l^{1,6}$  statt  $l^{1,5}$  und  $d^{0,7}$  statt  $d^{0,5}$  eingeführt habe.

Wie man sieht, habe ich in der vorliegenden Abhandlung diese Annahmen, zu welchen mich die Ergebnisse von Versuchen mit einem sehr grossen Electromagnet veranlasst hatten, seither wieder fallen gelassen. Ich habe mich nämlich überzeugt, dass jene Versuche durch einen Umstand, welchen ich für ganz nebensächlich gehalten hatte, sehr erheblich beeinflusst waren, und habe in der That nach Beseitigung desselben auch bei den dicken Eisenstäben XIII und XIV Resultate erhalten, welche mit der Annahme constanter Werthe für  $k$  und  $a$ , sowie mit den beiden Dub'schen Gesetzen recht wohl vereinbar sind. Auf den Umstand selbst, welcher mich irregeführt hatte, werde ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen, wenn die zur näheren Erforschung desselben eingeleiteten Versuche durchgeführt sein werden.

### VIII. Ueber das electriche Leitungsvermögen übersättigter Salzlösungen; von Carl Heim.

(Aus dem phys. Laborat. der technischen Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. V Fig. 8–10.)

In der grossen Reihe von Arbeiten über die galvanische Leitung der Electrolyte sind nur bei einer relativ geringen Anzahl Lösungen von hoher Concentration zur Untersuchung gekommen. Ueber Lösungen im Zustande der Uebersättigung liegen noch weniger Resultate vor. Ich habe nur zwei darauf bezügliche Angaben gefunden.

v. Beetz hat in seiner Untersuchung über das specifice Leitungsvermögen des Zinksulfats<sup>1)</sup> bei den drei letzten

1) v. Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

Versuchsreihen (mit Nr. 22, 23 und 24 bezeichnet) die Lösungen bis unter den Sättigungspunkt abgekühlt. Die Widerstandscurven zeigen jedoch keine Störung ihres continuirlichen Verlaufes, „und doch war die Flüssigkeit durch und durch erstarrt“, wie v. Beetz bemerkt. Auf die von ihm beobachtete Erscheinung soll an einer späteren Stelle eingegangen werden.

Ferner bestimmte F. Kohlrausch<sup>1)</sup> die Leitungsfähigkeit zweier übersättigter Lösungen (Salmiak und Natriumacetat) bei drei, resp. vier Temperaturgraden, fand einen stetigen Verlauf derselben und auch beim beginnenden Auskrystallisiren keine plötzliche Aenderung. Auch auf letzteres Resultat komme ich weiter unten zurück.

Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu ermitteln, wie das Leitungsvermögen wässriger Salzlösungen allgemein sich ändert an der Grenze der Sättigung beim Uebergang in den übersättigten Zustand. Die Untersuchung musste deswegen auf eine Anzahl von Salzen verschiedener Säureradiale ausgedehnt werden.

Es erschien als das Zweckmässigste, die betreffende Lösung, nachdem man sie bis zu einer Temperatur erwärmt hatte, bei der die vorhandene Salzmenge zur Sättigung nicht hinreichte, langsam abzukühlen und während der Abkühlung den Widerstand in kleinen Temperaturintervallen zu bestimmen. Damit sollte fortgefahren werden bis zur Sättigungstemperatur und noch thunlichst weit in den übersättigten Zustand hinein, um auf diese Weise vom Sättigungspunkt aus nach beiden Seiten je ein möglichst grosses Curvenstück zu erhalten.

Es ist klar, dass bei einem Electrolyten, dessen Temperatur sich stetig, wenn auch langsam ändert, von einer scharfen Widerstandsbestimmung nicht die Rede sein kann. Weiter lag es vorläufig nicht in meiner Absicht, die absoluten Werthe der Leitungsfähigkeit der untersuchten Lösungen festzustellen, wozu die verhältnissmässig kurze zur Verfügung stehende Zeit auch kaum ausgereicht haben würde. Nur die

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 28. 1879.

Art des Verlaufes der Widerstandscurve in der Nähe des in Rede stehenden Punktes sollte zunächst ermittelt werden. Dementsprechend wurde die Versuchsmethode so eingerichtet, dass sie eine rasche und bequeme Ablesung ermöglichte, und man aus den Resultaten ein zuverlässiges Bild der Aenderung der Leitungsfähigkeit beim Uebergang der Lösung in den übersättigten Zustand erhielt.

Die Lösungen zu verschiedenen Zeiten bei einzelnen constanten Temperaturen zu untersuchen, erschien mir nicht rathlich wegen der Schwierigkeit, eine Flüssigkeit viele Stunden lang im Zustande der Uebersättigung zu erhalten.

Die Widerstandsbestimmung zersetzbarer Leiter ist seit Veröffentlichung der Arbeiten, die F. Kohlrausch theils allein, theils im Verein mit Nippoldt und mit Grotrian ausgeführt hat, eine verhältnissmässig einfache Operation geworden. Für die vorliegende Untersuchung habe ich die von Kohlrausch, Wied. Ann. 11. p. 653. 1880, beschriebene Einrichtung benutzt. Die „Brückenwalze“ gestattet ein rasches Arbeiten, zumal wenn als Stromanzeiger das Telephon dient, das ich der bequemen Handhabung wegen statt des Electrodynamometers anzuwenden genöthigt war. Es wurde so eine Genauigkeit von etwa 1 Proc. erzielt, was zur Erreichung des oben angedeuteten Zweckes ausreichend erschien.

Damit bei der stetig fortschreitenden Abkühlung die abgelesenen Temperaturen auch wirklich die der Lösung waren, und in der Flüssigkeit überall die nämliche Temperatur herrschte, erhielt dieselbe einen möglichst geringen, an allen Stellen gleich grossen Querschnitt. Dies hatte noch den Vortheil, dass die Lösung leicht einige Zeit im Zustande starker Uebersättigung erhalten werden konnte, was beim Arbeiten mit grösseren Flüssigkeitsmengen von beträchtlicher Oberfläche Schwierigkeiten bereitet.<sup>1)</sup>

Die zu untersuchenden Lösungen wurden in ein U-förmiges Glasrohr von 100 mm Schenkellänge und 11 mm lichter Weite gebracht. Fig. 8 zeigt dasselbe in  $\frac{1}{2}$  der natürlichen

1) Vgl. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. 26. p. 523. 1877; 27. p. 121 u. 129. 1878; 29. p. 326. 1879.

Grösse. Die Axen der beiden Röhrenschenkel hatten 30 mm Abstand. Als Electroden dienten zwei Platinplatten von 10 mm Durchmesser und 1,5 mm Dicke, in die je ein 2 mm starker Platindraht von 50 mm Länge eingeschraubt war. Um diese solide Verbindung zu ermöglichen, waren Platten und Drähte so dick gewählt.

Die Electroden wurden mittelst sorgfältig bearbeiteter Korke in die U-Röhre eingesetzt und das Ganze mit Schellack gedichtet und isolirt. Das Widerstandsgefäss hing mittelst dreier daran befestigter Drahtarme in einem Glaszylinder *BB* (Fig. 9) von 150 mm Durchmesser und 160 mm Höhe. Letzterer stand wiederum in einer grösseren Wanne *MM* aus emaillirtem Eisenblech; dieselbe war 160 mm hoch bei 250 mm Durchmesser. Das Glasgefäss *BB* stand nicht direct auf dem Boden von *MM* auf, sondern war durch ein aus Glasröhren gebildetes Dreieck davon getrennt. Jede der beiden Wannen war mit einer sehr vollkommen functionirenden Rührvorrichtung versehen, die in der Zeichnung weggelassen sind.

Bei der geringen Oberfläche der Electroden war der Einfluss der Polarisirung, wie vorauszusehen, nicht unbedeutend. Trotz sorgfältiger Platinirung gelang es nicht, im Telephon ein scharfes Minimum der Tonstärke zu erhalten. Daher musste die Anzahl der Stromwechsel erhöht werden. Dieselbe betrug bei dem benutzten Kohlrausch'schen Inductorium  $2 \times 100$  bis  $2 \times 105$  pro Secunde (aus der Tonhöhe bestimmt). Nachdem in den primären Kreis eine selbstunterbrechende Stimmgabel geschaltet war, die den Ton  $\bar{c}$  gab, also 256 Unterbrechungen in der Secunde lieferte, bot die Einstellung keine Schwierigkeit mehr.

Die Platinirung der Electroden habe ich vor jedem Versuche erneuert. Wurde dies einmal unterlassen, so war die Einstellung schon merklich unsicher.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden durch Abwägen der Bestandtheile in annähernd der gewünschten Concentration hergestellt und dann die gelöste Salzmenge durch Eindampfen im Platintiegel bestimmt, während ich die der gefundenen Concentration entsprechende Sättigungstemperatur

den Landolt-Börnstein'schen Tabellen entnahm. In einigen Fällen habe ich dieselbe auch der Controle wegen direct durch den Versuch bestimmt.

Der Verlauf eines Versuches war folgender. Nachdem die Salzlösung bis etwa  $10^{\circ}$  über die Temperatur erwärmt war, bei der die Ablesungen beginnen sollten, wurde das ebenfalls erwärmte Widerstandsgefäß gefüllt und die Korke mit den zuvor mit der heissen Lösung benetzten Electroden aufgesetzt. Dabei blieb zwischen Kork und Flüssigkeit eine 1 cm hohe Luftschicht; die ebenfalls platinirten Platinstiele der Electroden tauchten je 15 mm in die Lösung ein. Unmittelbar darauf wurde in den Platintiegel eine entsprechende Menge der Lösung gegeben, der Tiegel bedeckt und sofort gewogen. Während der Wägung hing das Widerstandsrohr in einem Bade von warmem Wasser. Nachdem es alsdann mit Schellack verschlossen, auch die herausragenden Zuleitungsdrähte auf etwa 5 cm damit überzogen waren, wurde es in das innere Gefäß *BB* eingesetzt.

Das letztere war mit Kochsalzlösung gefüllt, während die äussere Wanne Wasser enthielt. Beide Bäder waren vorher  $5-10^{\circ}$  über die Temperatur erwärmt, bei der der Versuch beginnen sollte. Das Gefäß *BB* wurde mit einem Filzdeckel geschlossen, der Oeffnungen für die Electroden, den Rührer und das Thermometer besass. Ich benutzte ein in Zehntelgrade getheiltes Geissler'sches Normalthermometer, dessen Gefäß zwischen die beiden Schenkel des U-Rohres in halber Höhe desselben zu stehen kam.

Das äussere Kühlgefäß *MM*, an seinem Umfange und am Boden ebenfalls mit Filz umkleidet, stand mit der Wasserleitung in Verbindung, derart, dass Zu- und Abfluss vom Platze des Beobachters aus regulirt werden konnten. Durch das langsam zuströmende kalte Wasser wurde die Temperatur des äusseren Bades allmählich erniedrigt, unter fortwährendem Rühren in beiden Gefässen.

Hatte die Salzlösung die Temperatur, bei der die Ablesungen beginnen sollten, fast erreicht, so wurde, während das Contactröllchen der Brückenwalze auf der Mitte des Messdrahtes stand, der eingeschaltete Rheostatenwiderstand

dem augenblicklichen Widerstand der Versuchsflüssigkeit bis auf etwa 1 S.-E. gleich gemacht und dann, wenn unter fortgesetztem Rühren die gewünschte Temperatur erreicht war, durch Drehen der Walze die feinere Einstellung bewerkstelligt. Ich erreichte so, dass die Widerstände der beiden Theile des Messdrahtes stets nahe gleich, die Einstellung also möglichst scharf war.

Der Widerstand wurde dann von 2 zu 2<sup>o</sup> wieder bestimmt, und dabei immer nur während der kurzen Zeit der Einstellung mittelst des Telephons mit dem Rühren ausgesetzt. So hatte man in allen Theilen des Widerstandsgefässes zuverlässig die gleiche Temperatur, und bei der geringen Geschwindigkeit der Abkühlung und dem kleinen Querschnitt der Flüssigkeit konnte dieselbe von der am Thermometer abgelesenen nur sehr wenig verschieden sein. Ein Versuch, bei dem das ganze durchmessene Temperaturintervall 60<sup>o</sup> betrug, dauerte durchschnittlich vier Stunden, sodass die Abkühlung in vier Minuten um 1<sup>o</sup> fortschritt. Die jedesmalige Einstellung erforderte zehn Secunden.

Später erschien es jedoch zweckmässiger, nur von 5 zu 5<sup>o</sup> abzulesen; durch passende Regulirung des Wasserzuflusses wurde erreicht, dass zwischen zwei Ablesungen raschere, in der Nähe einer Beobachtungstemperatur jedoch eine sehr langsame Abkühlung stattfand, damit der erhaltene Werth dem wirklichen Widerstand der Lösung bei dieser Temperatur möglichst nahe kam. Dieses Verfahren ist bei dem grösseren Theile der Versuche angewandt worden, nachdem einmal durch die Vorversuche das Hauptresultat der Untersuchung (s. p. 652) festgestellt war.

Das Leitungswasser hatte 7<sup>o</sup>. Mit Hülfe desselben wurde das äussere Bad bis auf 10<sup>o</sup> abgekühlt, dann wurde Eiswasser, darauf Eis zugesetzt und eventuell zuletzt eine Kältemischung aus Schnee und Kochsalz angewandt. Nachdem durch Vorversuche einige Uebung erlangt war, konnte die Geschwindigkeit der Abkühlung während der ganzen Versuchsdauer ohne Schwierigkeit annähernd constant erhalten werden.

Nach der vorstehend beschriebenen Methode sind fünf

Salze  
Chlor  
weite  
mach  
das v  
Schlu  
statte

L  
viele  
je ein  
sulfat  
kaum  
mals  
ergab  
einsti

tiger

Quec  
ange  
die a  
es si  
Aend  
Und  
der l

benut  
Norm  
trode  
Mark  
lackd  
in de  
war,  
Beob  
nach

1)

Salze untersucht worden: drei Sulfate, ein Carbonat und ein Chlorid. Es war beabsichtigt, die Versuche noch auf einige weitere Substanzen auszudehnen, allein anderweitige Umstände machten einen vorläufigen Abschluss nothwendig. Auch dürfte das vorliegende Material wohl genügen, um einen allgemeinen Schluss auf das Verhalten jeder übersättigten Lösung zu gestatten.

Ich habe in den unten folgenden Tabellen, um nicht zu viele Zahlen zu bringen, für jedes Salz nur die Beobachtungen je eines Versuches, und zwar — mit Ausnahme des Zinksulfats — nur bei einer Concentration mitgetheilt. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass fast jede einzelne Lösung mehrmals zur Untersuchung kam; die correspondirenden Versuche ergaben in den angeführten Genauigkeitsgrenzen gut übereinstimmende Resultate.

Unter den Curven Fig. 10 finden sich auch die wichtigeren Resultate der hier fehlenden Bestimmungen.

Es sind nur die beobachteten Widerstände (bezogen auf Quecksilber als Einheit) und nicht die Leitungsfähigkeiten angegeben, weil, wie schon bemerkt, die Versuchsmethode die absoluten Werthe nicht gut zu bestimmen gestattete, und es sich zunächst ja nur um die Ermittlung der relativen Aenderungen des specifischen Leitungsvermögens handelte. Und diese können aus den Widerstandscurven mit genügender Deutlichkeit erkannt werden.

Gleichwohl habe ich zur Controle meiner Versuche das benutzte Widerstandsgefäß mittelst Kohlrausch'scher Normal-Kochsalzlösung<sup>1)</sup> mehrmals geaicht, wobei die Electroden bis zu zwei auf den Schenkeln des Gefäßes eingeritzten Marken eingesenkt und in dieser Stellung durch die Schellackdichtung unverrückbar festgehalten wurden. Dies geschah in derselben Weise bei allen Versuchen, sodass es möglich war, die Resultate durch Vergleichung mit denen anderer Beobachter zu controliren.

Die für Zinkvitriol erhaltenen Werthe stimmten mit den nach der v. Beetz'schen Formel:

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 51. 1879.

$$l_{20} = 0,000\,000\,124 + 0,000\,000\,413\,1\,p - 0,000\,000\,007\,874\,p^2 \\ + 0,000\,000\,000\,050\,79\,p^3 \text{ } ^1)$$

berechneten innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen überein; ebenso die Resultate von den übrigen Salzen mit den theils aus Kohlrausch's Versuchen interpolirten, theils nach der Formel:

$$k_t = k_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$$

berechneten Zahlen (wo  $k_0$  und  $k_t$  die Leitungsfähigkeit bei 0, resp.  $t^\circ$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  Constanten).

Die folgenden Tabellen enthalten in der mit  $t$  bezeichneten Columnne die Ablesungstemperaturen, unter  $W$  die zugehörigen, auf Quecksilber bezogenen Widerstände der Lösungen.

### Zinksulfat

gesättigt bei  $42,8^\circ$ .

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 65,01).

$t$	$W$	$t$	$W$	$t$	$W$
60°	208,3	40°	322,0	20°	590,8
58	216,4	38	339,1	17	656,3
56	223,9	36	356,7	16	679,7
54	232,9	34	378,3	14	735,7
52	244,0	32	398,9	12	796,8
50	255,2	30	429,2	10	858,7
48	266,1	28	457,8	8	938,5
46	279,0	26	485,0	6	1005,1
44	292,2	24	516,4	5	1049,7
42	306,5	22	552,2		

### Zinksulfat

gesättigt bei  $8,6^\circ$ .

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 47,65).

$t$	$W$	$t$	$W$	$t$	$W$
45°	215,7	12°	496,6	1°	716,3
40	237,9	10	530,3	0	744,7
35	263,6	9	548,3	-2	800,0
30	296,0	8	565,7	4	862,5
25	335,7	7	586,9	6	941,8
20	383,8	6	606,9	7	984,1
15	452,4	4	652,9		

1) wobei  $l_{20}$  die Leitungsfähigkeit bei  $20^\circ$ ,  $p$  den Salzgehalt auf 100 Theile Wasser bedeutet.

**Natriumsulfat.**

gesättigt bei 19,7°.

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 19,07).

<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>
45°	105,3	19°	178,4	0°	308,2
40	114,9	18	183,1	- 2	326,0
35	125,8	16	193,0	4	356,8
30	138,7	14	203,8	7	399,0
25	154,7	10	227,5	8	414,5
22	165,7	7	248,0	9,5	438,8
20	174,3	3	280,0	9,8	Kryst.

**Magnesiumsulfat**

gesättigt bei 40,6°.

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 45,87).

<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>
60°	223,2	35°	381,5	14,5	735,0
55	243,6	30	442,5	10	877,0
50	268,4	25	514,4	5	1087,6
45	299,4	20	605,7	4	1136,7
40	336,3				

**Natriumcarbonat**

gesättigt bei 21,1°.

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 27,05).

<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>
50°	88,0	35°	123,0	15°	218,6
48	91,3	30	139,6	10	260,2
44,5	98,2	25	160,2	5	316,4
40	109,8	20	186,1		

**Calciumchlorid**

gesättigt bei 18,2°.

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 71,50).

<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>
40°	111,6	15°	203,4	-1,5°	342,5
35	124,0	10	234,8	2,5	356,4
30	138,4	5	272,6	3,5	369,7
25	155,6	3,5	286,1	4,5	383,6
20	176,5	-0,5	330,3	4,9	Kryst.

In den beigegebenen Widerstandscurven ist der Punkt der Sättigung durch eine punktirte verticale Linie markirt.

Die mitgetheilten Beobachtungszahlen und die daraus construirten Curven lassen klar erkennen, dass bei keiner der untersuchten Salzlösungen, während sie in den übersättigten Zustand übergeht, eine plötzliche Aenderung des specifischen Leitungsvermögens eintritt. Die Widerstandscurven verlaufen durchaus continuirlich. Es ist nicht möglich, aus dem blossen Aussehen der Curve darauf zu schliessen, ob und von welcher Stelle an die Lösung übersättigt war. Die Werthe der Leitungsfähigkeit der übersättigten Lösung lassen sich mit genügender Annäherung mittelst der Kohlrausch'schen Formel (vgl. p. 650):

$$h_t = h_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

berechnen bei Benutzung der gleichen Werthe der Coëfficienten, wie man sie für die ungesättigte Lösung erhielt.

Bei den geringen Flüssigkeitsmengen, mit denen gearbeitet wurde, und der kleinen Oberfläche der Lösung bot es keine Schwierigkeit, die Beobachtungen bis weit in den übersättigten Zustand hinein fortzusetzen. Spontane Krystallisation trat nur selten ein, und zwar meist bei Temperaturen unter 0°. Dieselbe zeigte sich durch ein plötzliches starkes Ansteigen des Widerstandes an, der in einigen Fällen innerhalb einer Minute sich verdreifachte.

Wie schon p. 643 bemerkt, hat v. Beetz einige seiner Zinksulfatlösungen auch bei Temperaturen unterhalb des Sättigungspunktes untersucht. Seine Versuchsreihen 23 und 24 sind mit Lösungen von 53,9, resp. 60,8 Theilen Salz in 100 Theilen Wasser angestellt, Concentrationen, welche mit denen von zweien meiner Lösungen zufällig nahe übereinstimmen. Vergleicht man die Widerstandscurven, insbesondere die der Beetz'schen Lösung 23, die er bis 0° abkühlte, so zeigen dieselben genau den gleichen Verlauf, wie meine Curven für die entsprechenden Salzgehalte. Allein v. Beetz bemerkt (p. 18), seine Lösungen 23 und 24 seien erstarrt gewesen. Dagegen stieg bei meiner Lösung von 54,79 Proc. Salzgehalt der Widerstand, als Krystallisation eintrat, rasch

auf m  
mit d

D  
spruch  
holtes  
stands

(bei +  
durch  
Brei v  
0° sta  
sung e  
lesung

A

Erstar  
Wider

F

Salmis

Verlan

ten Zu

keine

darin

übersä

Krysta

einzig

mässig

indiviu

so ka

wöhnli

eine s

die Kr

die Te

nach a

I

rasche

bleibt

sie ab

der F

auf mehr als das Doppelte, während im übrigen die Curve mit der Beetz'schen Curve Nr. 23 übereinstimmt.

Die beiderseitigen Resultate enthalten somit einen Widerspruch. Thatsächlich habe ich mich überzeugt durch wiederholtes Lüften des Filzdeckels und Beleuchten des Widerstandsgefäßes, dass die Lösung bis zur letzten Ablesung (bei  $+1^\circ$ ) flüssig blieb; die Krystallisation, die sich rasch durch die ganze Flüssigkeit verbreitete und dieselbe in einen Brei von seifenartiger Consistenz verwandelte, fand erst bei  $0^\circ$  statt. Es ist wohl anzunehmen, dass die Beetz'sche Lösung erst am Ende seines Versuches, nach der letzten Ablesung krystallisirt ist.

Andererseits sei erwähnt, dass W. Kohlrausch<sup>1)</sup> beim Erstarren des geschmolzenen Jodsilbers keine plötzliche Widerstandszunahme beobachtet hat.

F. Kohlrausch fand bei übersättigten Lösungen von Salmiak und essigsauerm Natron (p. 644) ebenfalls stetigen Verlauf der Leitungsfähigkeit an der Grenze des übersättigten Zustandes. Dass er selbst bei Beginn der Krystallisation keine sehr auffallende Aenderung beobachtete, hat einmal darin seinen Grund, dass seine Lösungen erst relativ wenig übersättigt waren, dann aber in der Art und Weise, wie die Krystallbildung erfolgt. Denn da dieselbe stets von einem einzigen Punkte aus, dem Punkt, an dem die erste regelmässige Aggregirung von Salzmoecülen zu festen Krystallindividuen beginnt, durch die ganze Masse sich verbreitet, so kann von einer sprungartigen Widerstandszunahme gewöhnlich nicht die Rede sein. Höchstens in dem Fall, dass eine sehr stark gesättigte Lösung krystallisirt, bei welcher die Krystallisation so rasch fortschreitet, dass während dessen die Temperatur nicht sinkt, oder gar trotz der Wärmeabgabe nach aussen etwas ansteigt.

Im allgemeinen wird jedoch nur die Leitungsfähigkeit rascher abnehmen, als in dem Fall, wo die Lösung flüssig bleibt, um so rascher, je weiter unter den Sättigungspunkt sie abgekühlt ist, sodass sie sich in ihrem Verlauf dem Gesetz der Formel:

$$k_t = k_0(1 + \alpha t + \beta t^2) \quad \text{nicht mehr fügt.}$$

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 647. 1882.

Das durch die mitgetheilten Versuche festgestellte Verhalten übersättigter Salzlösungen bezüglich der Leitungsfähigkeit, das, wie erwähnt, für einige wenige Substanzen in der Hauptsache schon bekannt war und hier bei einer grösseren Anzahl von Salzen nachgewiesen worden ist, bietet nichts Ueberraschendes. Es war im Gegentheil vor auszusehen, wenn man sich die sonstigen Eigenschaften einer übersättigten Lösung vergegenwärtigte. Dieselbe unterscheidet sich in ihrem Aussehen bekanntlich in nichts von der ungesättigten. Selbst unter dem Mikroskop können ausgeschiedene feste Theilchen nicht wahrgenommen werden; Dichte und Viscosität ändern sich stetig beim Ueberschreiten des Sättigungspunktes; man hat also keinen Grund zu der Vermuthung, dass der Leitungswiderstand eine plötzliche rasche Zunahme erfahren soll.

Gay-Lussac<sup>1)</sup> nahm an, dass eine übersättigte Lösung sich in einem Zustande labilen Gleichgewichtes befinde, der bestehen bleibt infolge einer gewissen Trägheit der Molecüle, eines passiven Widerstandes, den sie jeder Aenderung ihres Zustandes entgegensetzen.

Diese Hypothese würde zur Erklärung unseres obigen Resultates ausreichen; weit ungezwungener jedoch lässt sich damit die Ansicht von Loewel<sup>2)</sup> in Einklang bringen, zu der derselbe bei seinen eingehenden Untersuchungen übersättigter Lösungen des Natriumsulfats gelangt ist. Loewel fand, dass die drei Modificationen, in denen dieses Salz krystallisirt: mit 10 Molecülen Wasser, mit 7 Molecülen und als wasserfreies Salz, verschiedene Löslichkeit besitzen. Entgegen der Meinung Gay-Lussac's, dass beim Auflösen des krystallisirten Salzes die einzelnen Molecüle ihr Krystallwasser behalten, also auch noch im flüssigen Zustande in der Form  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ , resp.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  vorhanden sind, schliesst Loewel aus seinen Versuchen, dass beim Uebergang in den flüssigen Zustand unter allen Umständen die wasserhaltigen Molecüle zerfallen, man also stets wasserfreies Salz in Lösung hat.

1) Gay-Lussac, Ann. de chim. et de phys. 11. p. 304. 1819.

2) Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3) 49. p. 32. 1857.

Was die Constitution dieser Salzmoecüle in der Lösung betrifft, so gelangt Loewel zu der Annahme, dass dieselbe sich von der des Salzes mit  $10\text{H}_2\text{O}$  sowohl, als der mit  $7\text{H}_2\text{O}$ , als auch von der des wasserfrei krystallisirenden Salzes unterscheide. Sie lasse sich nicht näher bestimmen, und er schlägt daher vor, sie „moleculare Constitution des Natriumsulfats in Lösung“ zu nennen. Je nach den Bedingungen, unter denen man eine heiss gesättigte Lösung erkalten lässt: ob unter Luftabschluss oder bei Luftzutritt, ob unter Erschütterung oder bei ruhigem Stehen, ob man endlich Krystalle der einen oder anderen Modification damit in Berührung bringt, scheidet sich das Salz in einer der verschiedenen Formen ab.

Kühlt man in verschlossenen, ruhig stehenden Gefässen ab, so kann die Lösung bis zu Temperaturen unter  $0^\circ$  flüssig bleiben; man hat es jedoch dann nicht mit einer übersättigten Lösung im eigentlichen Sinn des Wortes zu thun; eine solche gibt es, nach Loewel's Annahme, streng genommen nicht. Sondern die Salzmoecüle besitzen die „Constitution des Natriumsulfats in Lösung“, und es scheidet sich das Salz, wenn die Temperatur genügend erniedrigt wird, in der Form aus, die bei niederen Temperaturen die grösste Löslichkeit besitzt.

Ueberträgt man diese Annahme, die durch Loewel's Versuchsergebnisse grosse Wahrscheinlichkeit gewinnt, auch auf andere Salze, so erklärt sich damit die Stetigkeit in der Aenderung des Leitungsvermögens auf einfache Weise. Die Constitution der in Lösung befindlichen Moecüle bleibt stets die gleiche, solange alles Salz sich noch im flüssigen Zustande befindet, einerlei, ob man es mit einer verdünnten, concentrirten oder sogenannten übersättigten Lösung zu thun hat. Eine Ursache zu irgend welcher Unregelmässigkeit im Fortschreiten der Widerstandsänderung ist nirgend vorhanden, und das Leitungsvermögen bei irgend einer Temperatur, im Gebiete des ungesättigten sowohl als des übersättigten Zustandes lässt sich mit Hülfe der gleichen empirischen Formel ermitteln.

Dass dies der Fall ist, haben die oben mitgetheilten Ver-

suche für eine kleine Anzahl von Salzen dargethan; doch der Schluss erscheint berechtigt, dass alle Salze, die wasserhaltige Krystalle bilden, sich analog verhalten. Eine Ausdehnung der Versuche auf weitere Substanzen, speciell auch auf organische Salze, dürfte sich verlohnen.

Anmerkung. Bei einem der Versuche mit Natriumsulfat, bei dem eine Lösung von 47,3 Theilen (wasserfreiem) Salz in 100 Theilen Wasser untersucht wurde, fand in dem Temperaturintervall von  $+10$  bis  $4^{\circ}$  Krystallbildung statt, die ich erst am Schlusse des Versuchs bemerkte. In der Biegung des Widerstandsgefässes fanden sich einige wenige Krystalle von zusammen etwa  $1\frac{1}{2}$  ccm Volum. Dieselben hatten sich ganz allmählich gebildet, und ohne Zweifel ist die stärkere Krümmung an der betreffenden Stelle der zugehörigen Curve (s. Fig. 10) auf diese Ursache zurückzuführen. Die Krystallform war die des Salzes mit 7 Molecülen Wasser. Als ich dann nach dem Oeffnen der Widerstandsröhre ein Kryställchen des Salzes mit 10 Wasser hineinwarf, erstarrte rasch die ganze übrige Masse in dieser letzteren Modification. Die hier beobachtete Art der Bildung der Form mit  $7\text{H}_2\text{O}$  stimmt aber vollständig überein mit den Angaben von Loewel über die Bedingungen, unter denen man diese Modification des Natriumsulfats erhält.<sup>1)</sup>

Die vorstehende Untersuchung wurde vor Jahresfrist im physikalischen Institut der technischen Hochschule zu München ausgeführt, dessen Vorsteher, der leider in diesen Tagen dahingeschiedene Prof. Dr. W. von Beetz, mich durch die Anregung zu dieser Arbeit und die Liberalität, mit der er mir die Mittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, zu grossem Danke verpflichtet hat.

1) Vgl. die citirte Abhandlung l. c. p. 53.

I  
rische  
da da  
säulen  
verdie  
welche  
bei il  
meiste  
herrü  
und d  
oder  
gebra  
thode  
gleich

I  
Reyn  
dersel  
dann  
wenn  
motor  
sirene  
pensi  
und d  
am kl  
vorau  
bleibt  
ist, u  
halb  
comp  
hat,

**IX. Vergleichung der Methoden von E. du Bois-Reymond und H. S. Carhart mit der electrometrischen Methode zur Messung electromotorischer Kräfte; von W. von Uljanin.**

Aus dem phys. Laboratorium der Technischen Hochschule in München.

In neuerer Zeit kommt zur Vergleichung electromotorischer Kräfte das Electrometer immer mehr zur Anwendung, da das Arbeiten mit demselben durch Einführung der Trockensäulen von Prof. v. Beetz so sehr vereinfacht ist. Auch verdient die electrostatische Methode vor jeder anderen, bei welcher Stromschluss stattfindet, entschieden den Vorzug, weil bei ihr jede Polarisirung ausgeschlossen ist. Da aber die meisten früheren Messungen nach der von Poggendorff herrührenden Compensationsmethode ausgeführt worden sind, und diese in Fällen, wo ein Electrometer nicht bereit steht, oder z. B. in der Technik nicht anwendbar ist, immer noch gebraucht werden muss, so schien es interessant, beide Methoden bezüglich ihrer Genauigkeit miteinander zu vergleichen.

Die Compensationsmethode wurde in der von du Bois-Reymond angegebenen Form geprüft. Aus der Theorie derselben geht hervor<sup>1)</sup>, dass sie dann am empfindlichsten ist, wenn die Differenz der electromotorischen Kräfte der compensirenden Säule  $E$  und der compensirten Säule  $e$  am grössten und die Widerstände  $R, r, \rho$  (Fig. 1) am kleinsten sind. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass  $E$  constant bleibt, was nie ganz der Fall ist, und dass  $e$ , das nicht constant zu sein braucht, sich deshalb nicht ändert, weil der Strom in diesem Zweige  $AGC$  compensirt wird. Bevor man aber den Nullpunkt  $C$  gefunden hat, geht bei jedem Stromschluss ein Strom durch diesen

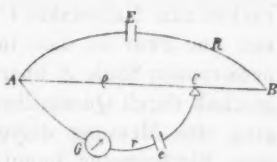


Fig. 1.

Widerstände:  
 $R$  im Zweige  $AEB$   
 $r$  " "  $AGC$   
 $\rho$  " "  $AC$

1) E. du Bois-Reymond, Wiedemann's Electricität I. p. 636.  
 Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXVII.

Zweig, der eine Aenderung der electromotorischen Kraft  $e$  verursacht. Diese durch die Polarisation hervorgebrachten Aenderungen von  $E$  und  $e$  werden um so kleiner, je grösser die Widerstände  $R$  und  $r$  in diesen Zweigen sind. Die Aufgabe bestand also darin, den Genauigkeitsgrad der Methode für verschiedene Widerstände  $R$  und  $r$  zu bestimmen.

Die Messungen geschahen für drei Elemente: 1. ein gewöhnliches Daniellelement mit Thonzelle und verdünnte Schwefelsäure, 2. ein Leclanchéelement (I) mit Cylinder aus Braunstein und Kohle; dieses Element wurde nach seiner Füllung zur Erzeugung eines lange dauernden, ziemlich dichten Stromes gebraucht, weshalb auch seine electromotorische Kraft durchweg sehr gering erscheint, 3. ein zweites Leclanchéelement (II), dessen Thoncylinder mit Braunstein und Kohle gefüllt war. Diese Elemente wurden mit einem Daniell'schen Normalelement verglichen; letzteres enthielt concentrirte Zinkvitriollösung, und seine beiden Flüssigkeiten waren durch eine unten mit Pergamentpapier verschlossene und mit derselben Zinkvitriollösung gefüllte Heberöhre verbunden.

Zur Compensation diente der Universalcompensator von Prof. v. Beetz <sup>1)</sup>, als compensirende Säule ein Groveelement mit einer Zinkoberfläche von 435 qcm. Das Heranrücken zum Nullpunkte  $C$  geschah immer von derselben Seite her, und zwar so, dass im Zweige  $AGC$  der Strom der compensirenden Säule  $E$  überwog. Der momentane Stromschluss geschah durch Quecksilber. Einer jeden solchen Bestimmung ging eine Messung derselben electromotorischen Kraft mit dem Electrometer unmittelbar voraus. Die Zeit zwischen zwei derartigen Versuchen betrug nur so viel, als nöthig war, um mittelst einer Wippe die zwei zu vergleichenden Elemente in den Zweig  $AGC$  einzuschalten und das Fernrohr vom Electrometer auf das Galvanometer zu richten. Das Electrometer war ein Edelmann'sches; da bei demselben infolge des grossen Trägheitsmomentes der Nadel die Einstellung nicht abgewartet werden konnte, wurde sie aus drei aufeinander folgenden Umkehrpunkten bestimmt. Aus zahl-

1) v. Beetz, Wied. Ann. 3. p. 1. 1878.

reichen vorausgegangenen Versuchen wurde gefunden, dass die mit dem Electrometer erhaltenen Werthe beim Vergleich des oben erwähnten Normalelementes mit einem Trockenelement von Prof. Dr. v. Beetz unter sich bis auf 0,2 bis 0,3 Proc. übereinstimmen. Darin sind natürlich auch die eventuellen Aenderungen der electromotorischen Kräfte der zwei Elemente enthalten.

Zunächst wurde der Widerstand  $r$  im compensirten Zweige geändert, während der Widerstand  $R$  im compensirenden Zweige immer gleich, und zwar möglichst klein war. Da das Normalelement einen inneren Widerstand von 244 S.-E. besass, die drei zu messenden Elemente aber einen verhältnissmässig sehr geringen, so wurden zu den letzteren immer 244 S.-E. mehr eingeschaltet, als zum Normalelement, damit bei beiden Elementen, die miteinander verglichen wurden, der Widerstand  $r$  ungefähr gleich sei. Zum Normalelement wurden nach einander folgende Widerstände eingeschaltet: 0, 100, 200, 300, 400 S.-E. und demzufolge zu den zu messenden Elementen die Widerstände 244, 344, 444, 544, 644. Zählt man noch dazu den Widerstand des Galvanometers und der Leitung, der 43 S.-E. betrug, so war der ganze Widerstand  $r$  in den fünf erwähnten Fällen 287, 387, 487, 587, 687 S.-E.

Die Aenderung des Widerstandes  $R$  im compensirenden Zweige konnte nur in viel geringerem Maasse vorgenommen werden. Man sieht aus der Formel<sup>1)</sup> für das Verhältniss zweier electromotorischer Kräfte  $e_1$  und  $e_2$ , für welche die Widerstände  $\varrho_1 \varrho_2$  und  $R_1 R_2$  (Fig. 2) sind, nämlich:

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{\varrho_1(\varrho_2 + R_2)}{\varrho_2(\varrho_1 + R_1)},$$

dass  $e_1/e_2 = \varrho_1/\varrho_2$  wird, wenn  $\varrho_1 + R_1 = \varrho_2 + R_2$ , d. h. wenn der Widerstand im Stromkreise  $ACBEA$  beim Compensiren beider Elemente gleich bleibt. Ist dies nicht der Fall, so



Fig. 2.

Widerstände:

bei den Elementen	$e_1$	$e_2$
im compensirenden Zustande	$R_1[AEBC_1]$	$R_2[AEBC_2]$
im compensirten Zustande	$\varrho_1[AC_1]$	$\varrho_2[AC_2]$

1) v. Beetz, Wied. Ann. 3, p. 1. 1878.

müssen ausser  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  noch  $R_1$  und  $R_2$  bestimmt werden, welche den inneren Widerstand der compensirenden Säule  $E$  enthalten; eine solche Messung zu umgehen, ist immer für die Genauigkeit von Vortheil. Die beiden Nullpunkte  $C_1$  und  $C_2$  für die beiden Elemente  $e_1$  und  $e_2$  können sich bei gleichbleibendem Widerstande im Kreise  $ACBEA$  nur dann auf dem Compensatordrahte befinden, wenn die electromotorischen Kräfte der beiden Elemente nicht zu sehr voneinander verschieden sind, und der Widerstand  $R$  nicht zu gross gemacht wird. Denn mit wachsender Differenz der electromotorischen Kräfte  $e_1$  und  $e_2$  und mit wachsendem Widerstande  $R$  nimmt der Abstand der zwei Nullpunkte  $C_1$  und  $C_2$  zu. Daher konnte beim Leclanchéelement II in Folge seiner hohen electromotorischen Kraft der Widerstand  $R$  gar nicht vergrössert werden. Beim Daniellelement und Leclanchéelement I wurde  $R$  von 0,5 bis 3,5 geändert, während der Widerstand  $r$  im compensirten Zweige immer 487 S.-E. betrug.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Resultate. Die Zahlen in Spalte 2 und 3 bedeuten die electromotorische Kraft des betreffenden Elementes, bezogen auf das Normalelement (dieses = 1 gesetzt). Unter der Spalte 4 ist immer das Mittel aus den Procentbeträgen der vier Differenzen angeführt.

Was die Reihenfolge der Versuche betrifft, so wurden die Messungen immer abwechselnd an den drei Elementen ausgeführt, sodass die Tab. I für die drei Elemente gleichzeitig entstand. Dass die verschiedenen Werthe der electromotorischen Kräfte, hauptsächlich des Daniellelementes, unter sich wenig übereinstimmen, kommt daher, dass die Elemente bei den verschiedenen Messungen nicht immer gleich waren.

Tabelle I.

1. Daniell.  $R = 0,5$  S.-E.

1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
$r$	Electrom.	Comp.	Differenz	$r$	Electrom.	Comp.	Differenz
287	1,0384	1,0761	+0,0227	387	1,0543	1,0598	+0,0050
	1,0572	1,0652	+0,0080		1,0541	1,0661	+0,0120
	1,0626	1,0645	+0,0019		1,0483	1,0445	-0,0038
	1,0503	1,0491	-0,0012		1,0395	1,0429	+0,0034
			0,80%				0,58%

1. Daniell.  $R = 0,5$  S.-E.

1. <i>r</i>	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
487	1,0580	1,0539	-0,0041
	1,0665	1,0581	-0,0084
	1,0588	1,0435	-0,0152
	1,0836	1,0862	+0,0026
			0,71%
587	1,0711	1,0661	-0,0050
	1,0527	1,0510	-0,0017
	1,0913	1,0833	-0,0080
	1,0854	1,0844	-0,0010
			0,36%
687	1,0657	1,0554	-0,0102
	1,0586	1,0652	+0,0066
	1,0428	1,0452	+0,0024
	1,0571	1,0406	-0,0165
			0,85%

2. Leclanché I.  $R = 0,5$  S.-E.

287	0,8883	0,8955	+0,0072
	0,8836	0,9012	+0,0176
	0,9788	0,9734	-0,0054
	0,9620	0,9718	+0,0098
			1,07%
387	1,0108	1,0193	+0,0085
	1,0220	1,0147	-0,0073
	1,0248	1,0248	$\pm 0,0000$
	1,0398	1,0222	-0,0176
			0,81%
487	1,0365	1,0323	-0,0042
	1,0388	1,0326	-0,0062
	1,0246	1,0244	-0,0002
	1,0137	1,0204	+0,0067
			0,42%

2. Leclanché I.  $R = 0,5$  S.-E.

1. <i>r</i>	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
587	1,0550	1,0492	-0,0048
	1,0405	1,0517	+0,0111
	1,0214	1,0131	-0,0084
	1,0127	1,0069	-0,0054
			0,73%
687	1,0644	1,0579	-0,0065
	1,0081	1,0044	-0,0037
	1,0185	1,0045	-0,0140
	1,0089	1,0106	+0,0017
			0,63%

3. Leclanché II.  $R = 0,5$  S.-E.

287	1,4074	1,4165	+0,0091
	1,4403	1,4249	-0,0155
	1,4219	1,4065	-0,0154
	1,4140	1,4080	-0,0070
			0,82%
387	1,4168	1,3989	-0,0179
	1,4148	1,4001	-0,0146
	1,4153	1,3932	-0,0221
	1,4174	1,3957	-0,0218
			1,34%
487	1,4215	1,4020	-0,0195
	1,4168	1,4024	-0,0143
	1,4216	1,3969	-0,0246
	1,4268	1,3968	-0,0300
			1,55%
587	1,4164	1,3994	-0,0171
	1,4170	1,3910	-0,0260
	1,4044	1,3879	-0,0165
	1,4154	1,3883	-0,0271
			1,53%

3. Leclanché II.  $R = 0,5$  S.-E.

1. <i>r</i>	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
687	1,4265	1,4004	-0,0261
	1,4151	1,3865	-0,0286
	1,4107	1,3913	-0,0194
	1,4134	1,3884	-0,0270
			1,78%

Tabelle II.

1. Daniell. $r = 487$ .				2. Leclanché I. $r = 487$ .			
1. $R$	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz	1. $R$	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
0,5	Vergl. Tab. I.		0,71%	0,5	Vergl. Tab. I.		0,42%
1,5	0,9905	1,0042	+0,0037	1,5	1,0122	1,0061	-0,0061
	1,0072	1,0046	-0,0026		1,0164	1,0059	-0,0105
	1,0123	1,0099	-0,0024		1,0128	1,0065	-0,0063
	1,0048	1,0070	+0,0022		1,0220	1,0036	-0,0184
			0,27%				1,02%
2,5	1,0292	1,0852	+0,0060	2,5	1,0325	1,0225	-0,0100
	1,0061	1,0044	-0,0017		1,0083	1,0088	+0,0005
	1,0083	0,9945	-0,0038		1,0176	1,0159	-0,0017
	1,0285	1,0219	-0,0066		1,0415	1,0315	-0,0100
			0,45%				0,54%
3,5	1,0247	1,0222	-0,0025	3,5	1,0253	1,0302	+0,0049
	1,0456	1,0299	-0,0157		1,0399	1,0334	-0,0065
	1,0384	1,0386	-0,0048		1,0521	1,0472	-0,0049
	1,0410	1,0361	-0,0049		1,0588	1,0554	-0,0034
			0,67%				0,47%

Die Procentbeträge der Differenzen ändern sich, wie man sieht, ziemlich unregelmässig. Das kommt daher, dass offenbar die Anzahl der stattgehabten Stromschlüsse beim jedesmaligen Compensiren auf das Resultat von weit grösserem Einflusse ist, als die Aenderung der Widerstände. Trotz der grössten Sorgfalt lässt sich eben der Nullpunkt nicht immer gleich schnell finden. Dennoch sieht man z. B. aus Tabelle I, dass beim Daniellelement die beste Uebereinstimmung bei beiden Messungsarten für den Widerstand  $r = 587$  stattfindet. Das Leclanchéelement I zeigt eine regelmässiger Aenderung und hat das Minimum der Differenz für den Widerstand  $r = 487$ . Das Leclanché II zeigt eine ganz regelmässige Zunahme der Differenz bei wachsendem Widerstand; für den kleinsten Widerstand sind die Resultate am besten.

Ausserdem habe ich einige Messungen eines Smee-Elementes bei verschiedenem Widerstande ausgeführt, um die Methode auch für ganz inconstante Ketten zu prüfen. Das Mittel aus den Differenzen beträgt 1,12 Procent.

Im allgemeinen kann man daraus schliessen, dass bei

Messu  
zu wa  
beiden  
Weise  
E  
sichtli  
aussch  
sind,  
Messu  
Comp  
imstan  
E  
in we  
versch  
anlass  
Hrn.  
Carh  
von w  
grösse  
D  
gend  
des co  
Strom  
vanom  
einsch  
durch  
Anode  
stand  
nomet  
immer  
die e  
Säule  
der S  
E  
ändert

Messungen nach der Compensationsmethode weniger auf die zu wählenden Widerstände, als darauf zu achten ist, dass die beiden zu vergleichenden Elemente auf möglichst gleiche Weise compensirt werden.

Bedenkt man schliesslich, dass die aus den Tabellen ersichtlichen Differenzen zwischen beiden Methoden nicht ausschliesslich der Compensationsmethode zur Last zu legen sind, sondern dass 0,2—0,3 Proc. auf die electrostatische Messung fallen können, so sieht man, dass man mittelst der Compensationsmethode sehr genaue Messungen auszuführen imstande ist.

Eine im Jahre 1884 erschienene Arbeit H. S. Carhart's<sup>1)</sup>, in welcher er absolute Messungen des Daniellelementes für verschiedene Concentrationen des Zinkvitriols mittheilt, veranlasste meinen jetzt verstorbenen, hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, mir auch die Prüfung der von Carhart gebrauchten Methode anzurathen. Der Grund hiervon war, dass Hr. Carhart Werthe angibt, die bedeutend grösser sind, als diejenigen anderer Beobachter.

Die einzige Aenderung, die Hr. Carhart an der Pogendorff'schen Methode vorgenommen, ist, dass er im Zweige des compensirenden Elementes zur Strommessung anstatt eines Galvanometers ein Silbervoltmeter einschaltet und zehn Minuten lang durch Höher- oder Tieferstellen der Anode am Voltmeter den Widerstand so regulirt, dass das Galvanometer im compensirten Zweige immer auf Null zeigt. Dann ist die electromotorische Kraft der Säule  $e$  gleich dem Produkte aus dem Widerstande  $R$  und der Stromstärke im Zweige des Voltameters.

Bei meinen Versuchen liess ich das Voltmeter unverändert und änderte den Widerstand durch Verschieben des

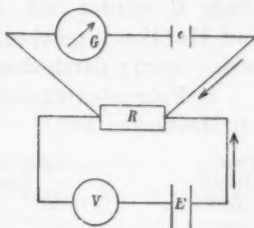


Fig. 3.

1) Carhart, Sill. Journ. 2. p. 374. 1884.

Quecksilberschlittens eines eingeschalteten Poggendorff'schen Rheochords. Die Form der Elemente war die von Carhart angegebene: eine U-förmige Röhre, welche zu der Kohlrausch'schen Widerstandsmessung von Electrolyten gebraucht wird, ist in ihrem unteren Theile mit concentrirter Zinkvitriollösung gefüllt; darauf ist in dem einen Schenkel concentrirte Kupfervitriollösung und im anderen Zinkvitriollösung von der betreffenden Concentration so gegossen, dass eine scharfe Grenze zwischen den drei Flüssigkeiten besteht.

Unmittelbar vor und nach jeder Messung wurde dasselbe Element mittelst des Electrometers mit einem Beetz'schen Trockenelement verglichen. Die electromotorische Kraft des letzteren war in Volts von Hrn. Prof. v. Beetz selbst bestimmt worden im Vergleich mit anderen gleichartigen Trockenelementen, welche ihrerseits auf doppelte Weise von ihm gemessen worden waren: 1. absolut, nach der Ohm'schen Methode, und 2. durch electrometrischen Vergleich mit einem Latimer Clark Normalelement mit Zugrundelegung der Lord Rayleigh'schen Zahl; beide Messungsarten hatten dasselbe ergeben. Vor Beginn der Versuche überzeugte ich mich, dass das Trockenelement, dessen ich mich bedienen wollte, keinerlei Veränderungen erlitten hatte. Die Widerstände  $R$  wurden mit einem Normalelement von Siemens und Halske verglichen. Die Stromstärke im Voltameterzweige betrug durchschnittlich 0,13 Ampère.

In Folgenden theile ich die wenigen von mir ausgeführten Messungen mit.

Proc.- Gehalt v. $\text{ZnSO}_4$	Electromotorische Kraft in Volts			Werthe von Carhart
	Electrometer vorher	Electrometer nachher	Compensation	
10	—	—	—	1,118
13	(I) 1,0964	1,0966	1,1097	—
15	—	—	—	1,115
25	(II) 1,0950	1,0911	1,1342	1,111
	(III) 1,0912	1,1117	1,1063	
	(IV) 1,0967	1,1111	1,1259	
	(V) 1,0901	1,1172	1,1240	
58	(VI) 1,0732	1,0739	1,0683	—
	(VII) 1,0730	1,0752	1,0887	

Als richtig sind die mit dem Electrometer vor der Compensation erhaltenen Werthe anzusehen; sie stimmen nicht

gut mit den nach der Compensationsmethode erhaltenen Werthen überein, diese sind meistens grösser.

Schon durch den Verlauf des Versuches sieht man, dass der Werth für die electromotorische Kraft zu gross werden muss; denn um die Galvanometernadel auf dem Nullpunkte zu erhalten, muss man beständig den Widerstand im Voltameterzweige vergrössern, d. h. zwischen jeder Correction wird der Strom in diesem Zweige zu stark, und es wird zu viel Silber niedergeschlagen. Der Grund hiervon kann sowohl die Aenderung der electromotorischen Kraft der compensirenden Säule, als auch die Erwärmung des Widerstandes  $R$  sein. Es wurde versucht, die compensirende Säule vor der Messung eine Zeit lang geschlossen zu halten; dies geschah bei den Versuchen IV und V, die Resultate wurden aber dadurch nicht besser.

Ein anderer Nachtheil der Methode ist der, dass man nach hergestelltem Stromschluss eine gewisse Zeit braucht, um den Widerstand im Voltameterzweige so zu reguliren, dass der Strom im compensirten Zweige verschwindet. Dadurch wird nicht bloss das zu messende Element infolge der etwa auftretenden Polarisation geändert, sondern es wird auch dadurch der aus dem niedergeschlagenen Silber berechnete Werth für die Stromstärke mehr oder weniger falsch. Schliesslich kann die Erwärmung des Rheostatendrahtes  $R$ , welche bei einem zehn Minuten dauernden Strom von Einfluss auf das Resultat sein kann, nicht hinlänglich genau bestimmt werden.

Infolge davon glaube ich, dass die ursprüngliche Poggen-dorff'sche Methode mit dem Galvanometer dieser hier untersuchten vorzuziehen ist, da man bei derselben die Stromstärke am Galvanometer nur in dem Momente misst, wenn der Strom im compensirten Zweige verschwunden ist.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung meines kürzlich verstorbenen, hochverehrten Lehrers, Hrn. Prof. W. v. Beetz, unternommen und unter seiner Leitung ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle seiner freundlichen vielfachen Unterstützung durch Rath und That während der ganzen Dauer derselben mit grösster Dankbarkeit zu gedenken.

**X. Bemerkung zu zwei Aufsätzen von Hertz und Aulinger über einen Gegenstand der Electrodynamik<sup>1)</sup>; von H. Lorberg in Strassburg.**

§ 1. In einem vor einiger Zeit veröffentlichten Aufsatze hat Hertz<sup>2)</sup> den Nachweis zu liefern versucht, dass die bekannten in einem Magnetfelde wirksamen ponderomotorischen und electromotorischen Kräfte durch eine unendliche Reihe neuer Kräfte zu ergänzen seien. Die Betrachtung, von welcher er dabei ausgeht, ist im wesentlichen folgende.

Es seien  $u, v, w$  die Componenten im Magnetfelde vorhandener geschlossener electrischer Ströme;

$$(1) \quad U_1 = \int \frac{u}{r} d\tau, \quad V_1 = \int \frac{v}{r} d\tau, \quad W_1 = \int \frac{w}{r} d\tau$$

die Componenten ihres Vectorpotentials. In jedem Punkt des Magnetfeldes wirkt dann eine Kraft auf einen Magnetpol 1 („Magnetkraft“) mit den Componenten:

$$(2) \quad X_1 = A \left( \frac{dV_1}{dz} - \frac{dW_1}{dy} \right) \text{ etc.,}$$

und aus der Form dieser Componenten folgt, dass dieselben die Differentialquotienten eines Potentials sind, nämlich des Potentials einer durch den Strom begrenzten magnetischen Doppelschicht; aus der Identität der Resultirenden der ponderomotorischen Kräfte auf einen unendlich kleinen electrischen Strom mit der Resultirenden der Kräfte auf ein magnetisches Molecül nach dem Ampère'schen Princip folgt dann weiter, dass auch die Componenten und Drehungsmomente der gesammten ponderomotorischen Kraft auf einen electrischen Strom ein Potential besitzen. Aus der Existenz eines solchen Potentials folgt aber nach dem Princip der Energie, dass eine Aenderung des Vectorpotentials in jedem Punkte des Magnetfeldes eine electromotorische Kraft mit den Componenten:

$$(3) \quad E_x = -A^2 \frac{dU_1}{dt} \text{ etc.}$$

1) Hertz, Wied. Ann. 23. p. 84. 1884 u. Aulinger, 27. p. 119. 1886.

2) Hertz, Wied. Ann. 23. p. 84. 1884.

hervorruft. Dieselbe electromotorische Kraft kann aber auch durch die Veränderung magnetischer Momente  $\lambda, \mu, \nu$  hervor gebracht werden, z. B. durch geschlossene lineare Magnetringe, in denen die Aenderungen  $d\lambda/dt, d\mu/dt, d\nu/dt$  stattfinden, und welche Hertz „magnetische Ströme“ nennt. Andererseits aber sind die Componenten der electromotorischen Kraft solcher Magnetströme, wenn wir:

$$(4) \quad U_z = - \int \frac{d\lambda}{dt} \frac{dr'}{r} \text{ etc.}$$

setzen, bekanntlich gegeben durch:

$$(5) \quad E_z = A \left( \frac{dV_z}{dz} - \frac{dW_z}{dy} \right) \text{ etc.,}$$

und da sie hiernach die Form (2) von Magnetkräften haben, so lassen sie sich analog als die Differentialquotienten des Potentials von durch die Magnetringe begrenzten electrischen Doppelschichten darstellen. Dasselbe muss also auch für die electromotorischen Kräfte (3) gelten, welche von veränderlichen electrischen Strömen herrühren. So weit enthält die Erörterung nur bekannte Sätze; wie man sieht, spielen in dieser Schlussweise die von Hertz eingeführten „Magnetströme“ keine weitere Rolle, als dass sie auf den Gedanken führen, dass die electromotorischen Kräfte (3) sich in jedem Falle in die Form (5) müssen bringen lassen; das liegt aber ohne weiteres auf der Hand, da aus der Voraussetzung, dass nur geschlossene Ströme vorkommen, die Gleichung:

$$\frac{dU_1}{dx} + \frac{dV_1}{dy} + \frac{dW_1}{dz} = 0$$

folgt, und da drei ganz beliebige dieser Gleichung genügende Functionen  $U_1, V_1, W_1$  sich in der Form (5) darstellen lassen. Wir können daher in den weiteren Schlüssen, wie es auch Hertz thut, diese „Magnetströme“ und die Frage, ob sie wie electrische Ströme auch ponderomotorische Kräfte auf einander ausüben, ganz bei Seite lassen. Die weitere Schlussweise von Hertz ist nun kurz folgende:

„Die Magnetkräfte (2) auf einen electrischen Strom besitzen ein Potential; eine Aenderung dieses Potentials gibt

nach dem Princip der Energie electriche Kräfte von der Form (3) oder (5). Diese electriche Kräfte (5) besitzen aber wieder ein Potential; eine Aenderung dieses Potentials muss also nach demselben Princip, nach welchem sich aus den Magnetkräften (2) die electriche Kräfte (3) ergeben, eine Magnetkraft mit den Componenten:

$$(6) \quad X_2 = -A^2 \frac{dU_2}{dt} \text{ etc.}$$

hervorrufen, sodass also die ganze Magnetkraft in einem veränderlichen Magnetfelde  $X = X_1 + X_2$  ist.“ Dieser Schluss nun scheint mir durchaus unzulässig. Nämlich daraus, dass die Resultirende der Kräfte auf eine magnetische Doppelschicht, also auch die Resultirende der ponderomotorischen Kräfte auf einen electriche Strom ein Potential besitzt, folgt allerdings, dass auch die — im rein mathematischen Sinne genommene — Resultirende der Kräfte veränderlicher Ströme auf eine electriche Doppelschicht ein Potential besitzt; aber dieses Potential hat durchaus keine analoge Bedeutung, wie das magnetische Potential, es scheint mir im Gegentheil gar keine physikalische Bedeutung zu besitzen, weil jene electriche Kräfte electromotorische, nicht ponderomotorische sind, also auch nicht wie an einem starren System wirkende Kräfte zu einer Resultirenden, d. h. einer ponderomotorischen Kraft, zusammengesetzt werden können. Die an einem linearen Stromkreise wirkenden electromotorischen Kräfte lassen sich allerdings, ungeachtet ihrer verschiedenen Richtung, zu einer Summe vereinigen; diese Summe hat aber nicht die Bedeutung einer ponderomotorischen, sondern wieder die einer electromotorischen Kraft, nämlich des Mittelwerthes, von welchem die inducirte Stromstärke abhängt. Aber was für einen physikalischen Sinn soll man mit dem Ausdruck „Resultirende der an einer electriche Doppelfläche im Innern eines Leiters wirkenden Kräfte“ verbinden? Schon die zwei Kräfte an einem electriche Molecül (das Wort im rein mathematischen Sinne, analog einem magnetischen Molecül, genommen), lassen sich nicht zu einer Summe vereinigen, falls es sich nicht um ein Diëlectrium handelt. Dass ein electriche Strom oder ein Magnet

ponder  
pole w  
nahme  
Pole fe  
magne  
ponder  
dass e  
Mole  
durch  
nomm  
im Sin  
nach u  
eines l  
Kräfte  
keine  
sprich  
den ei  
sonder  
dium  
scher  
man  
herige  
sich z  
die g  
magne  
komm  
schich  
wirke  
nicht  
Arbei  
S  
rung  
nicht  
sultat  
einges  
einsti  
über  
desser

ponderomotorisch wirkt, lässt sich nicht aus blossen auf Magnetpole wirkenden Kräften erklären, sondern nur durch Zuhülfenahme der weiteren Hypothese, dass je zwei entgegengesetzte Pole fest miteinander verbunden sind, und dass deshalb die zwei magnetomotorischen Kräfte sich zu einer Resultirenden, einer ponderomotorischen Kraft zusammensetzen, mit einem Wort, dass ein Magnet wirklich aus magnetischen Polpaaren oder Molecülen besteht, und dass ein von einem electrischen Strom durchflossener Leiter als von ähnlicher Beschaffenheit angenommen werden kann; eine electrische Doppelschicht dagegen im Sinne von Hertz ist eine bloss mathematische Fiction, der nach unseren bisherigen Erfahrungen, welche uns im Innern eines Leiters nur electromotorische, keine ponderomotorischen Kräfte, nur unbeschränkt bewegliche electrische Pole, aber keine electrischen Molecüle kennen lehrt, nichts Reales entspricht. Dieser fundamentale Unterschied — nicht zwischen den electrischen und magnetischen Kräften an und für sich, sondern zwischen ihrer Beziehung zu dem ponderablen Medium — lässt sich durch kein Princip der Identität electrischer und magnetischer Kräfte beseitigen; wenigstens würde man mit einer derartigen Hypothese den Boden der bisherigen Anschauungen und Erfahrungen, auf welchem Hertz sich zu bewegen behauptet, völlig verlassen. Damit fällt dann die ganze Analogie zwischen einer electrischen und einer magnetischen Doppelschicht, so weit sie hier in Betracht kommt; eine Bewegung einer solchen electrischen Doppelschicht absorbirt, da an ihr keine ponderomotorischen Kräfte wirken, keine mechanische Arbeit, es kann also daraus auch nicht nach dem Princip der Energie auf eine compensirende Arbeit neuer Kräfte geschlossen werden.

Selbstverständlich sollte durch die vorstehende Erörterung nur das Unzulängliche der Hertz'schen Schlussweise, nicht etwa die Unrichtigkeit der von ihm abgeleiteten Resultate nachgewiesen, oder das Fruchtbringende des von ihm eingeschlagenen Weges, aus der blossen formalen Uebereinstimmung physikalischer Gesetze Vermuthungsschlüsse über analoge Folgerungen zu ziehen, bestritten werden; indessen, so interessant auch das von ihm gefundene Resultat,

dass aus seinen Zusatzkräften sich eine Fortpflanzung des Vectorpotentials und seiner Aenderungen mit der Lichtgeschwindigkeit ergeben würde, unstreitig ist, so scheint mir doch aus den vorstehenden Erörterungen hervorzugehen, dass dieses Resultat vorläufig nur die Bedeutung einer rein mathematischen Speculation beanspruchen kann, ähnlich wie die zu dem gleichen Resultat führenden Versuche von Riemann, C. Neumann u. a.

§ 2. Obwohl, wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, die Hertz'sche Schlussweise von der Frage nach der Existenz einer ponderomotorischen Kraft zwischen zwei veränderlichen Magnetströmen („verschwindenden Magnetringen“) unabhängig ist, so würde doch umgekehrt aus der Richtigkeit dieser Schlussweise sich die Existenz einer solchen Kraft ergeben. Aulinger<sup>1)</sup> hat nun den Nachweis einer solchen Kraft auf folgendes Princip gründen zu können geglaubt:

„Ist in jedem Punkt eines Raumes die electrostatische und die magnetische Kraft bestimmt, oder (indem man die Magnetpole durch electriche Ströme ersetzt) die Kraft auf ruhende und auf mit constanter Geschwindigkeit bewegte Electricität, so sind in diesem Raum alle electriche und magnetischen Kräfte bestimmt.“ Die electromotorischen Kräfte eines verschwindenden Magnetringes  $r$  sind nach § 1 die Differentialquotienten des Potentials einer durch den Ring begrenzten electriche Doppelschicht  $d$  (bestehend aus zwei entgegengesetzt electriche Flächen  $d_1, d_2$ ). Ist nun in dem Raum noch eine zweite electriche Doppelschicht  $\delta$  vorhanden, so ersetzt Aulinger die auf die einzelnen electriche Pole von  $\delta_1$  und  $\delta_2$  wirkenden electrostatischen Kräfte durch ihre Resultirende, welcher er eine reale Existenz zuschreibt und „die von  $r$  auf  $\delta$  ausgeübte Kraft“ nennt. Ebenso gross ist die Resultirende der von  $\delta$  auf  $d_1$  und  $d_2$  ausgeübten Kräfte; schreibt man dieser consequenter Weise ebenfalls eine reale Existenz zu und betrachtet sie als eine auf  $r$  ausgeübte Kraft, so folgt natürlich, dass auch ein an Stelle von  $\delta$  gesetzter verschwindender Magnetring  $\rho$  dieselbe (pondero-

1) Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 119. 1886.

motorische) Kraft auf  $r$  ausübt. Wie man sieht, ist für diesen Schluss das oben erwähnte, von Aulinger aufgestellte Princip gar nicht nöthig; der Rest des Aulinger'schen Schlusses: „die von  $\delta$  und  $\rho$  in jedem Punkt ausgeübte electrostatische Kraft ist dieselbe, die Magnetkraft beidemale gleich Null, also ist auch die gesammte Kraft auf  $r$  in beiden Fällen dieselbe“, ist vollkommen überflüssig. Der Angelpunkt des Schlusses liegt vielmehr in der von ihm, ebenso wie von Hertz, stillschweigend hinzugefügten Hypothese einer nicht bloß mathematischen, sondern physikalischen Bedeutung jener Resultirenden; dass aber diese Hypothese in unseren gegenwärtigen Anschauungen und Erfahrungen keine ausreichende Begründung findet, habe ich in § 1 zu zeigen gesucht.

Beiläufig will ich noch bemerken, dass das Drehungsmoment, welches nach dem Weber'schen Grundgesetz eine gleichförmig electrostatisch geladene Kugel auf einen in ihrem Innern befindlichen, von einem veränderlichen Strom durchflossenen Leiter ausübt, und welches Aulinger nur unter der Voraussetzung berechnet, dass der Leiter ein Kreis ist, und dass sein Radius und seine Mittelpunktscoordinaten gegen den Kugelradius klein sind, sich mit Leichtigkeit allgemein und streng ableiten lässt. Es sei  $d\sigma'$  das Flächenelement der Kugel,  $e'$  ihre constante Flächendichtigkeit,  $e ds$  die positive Electricitätsmenge des Leiters auf dem Flächenelement  $ds$ ,  $r$  die Entfernung der Punkte  $(x, y, z)$  und  $(x', y', z')$ . Dann ist die  $x$ -Componente der von  $e'$  auf  $e$  ausgeübten Kraft nach dem Weber'schen Grundgesetz:

$$X = e'e ds d\sigma' \frac{dr}{dx} \left[ \frac{1}{r^3} + \frac{a^2}{16} \left( \frac{2}{r} \frac{d^2 r}{dt^2} - \frac{1}{r^3} \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 \right) \right].$$

Ist nun  $v$  die Strömungsgeschwindigkeit der positiven Electricität, so ist:

$$\frac{dr}{dt} = v \frac{dr}{ds}, \quad \frac{d^2 r}{dt^2} = v^2 \frac{d^2 r}{ds^2} + \frac{dv}{dt} \frac{dr}{ds},$$

also die Summe der auf die positive und negative Electricität von  $ds$  ausgeübten Kräfte:

$$K_x = \frac{a^2}{4} e' d\sigma' e ds \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{dx},$$

oder da  $2ev = i$  ist:

$$(1) K_z = \frac{a^2}{8} \frac{di}{dt} e' d\sigma' ds \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{dz} = \frac{a^2}{8} e' \frac{di}{dt} d\sigma' ds \left[ \frac{1}{r} \frac{dz}{ds} - \frac{d}{ds} \left( \frac{dr}{dz} \right) \right].$$

Die Summe der von der ganzen Kugel auf den ganzen geschlossenen Leiter ausgeübten Kraftcomponenten ist also:

$$(2) X = \frac{a^2}{8} e' \frac{di}{dt} \int \frac{dz}{ds} ds \int \frac{d\sigma'}{r} = 0,$$

da im Innern der Kugel:

$$\int \frac{d\sigma'}{r} = \text{Const.}$$

ist. Das Drehungsmoment der Kräfte  $K$  um die  $x$ -Axe ist:

$$\begin{aligned} D_x &= y K_z - z K_y = \frac{a^2}{8} e' \frac{di}{dt} d\sigma' ds \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \left( y \frac{dr}{dz} - z \frac{dr}{dy} \right) \\ &= \frac{a^2}{8} e' \frac{di}{dt} d\sigma' ds \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \left( y' \frac{dr}{dz} - z' \frac{dr}{dy} \right), \end{aligned}$$

oder mittelst derselben Umformung, wie in (1):

$$D_x = \frac{a^2}{8} e' \frac{di}{dt} d\sigma' ds \left[ \frac{y'}{r} \frac{dz}{ds} - \frac{z'}{r} \frac{dy}{ds} - y' \frac{d}{ds} \left( \frac{dr}{dz} \right) + z' \frac{d}{ds} \left( \frac{dr}{dy} \right) \right].$$

Hiernach ist das Drehungsmoment der ganzen Kugel auf den ganzen Leiter:

$$D_x = \frac{a^2}{8} e' \frac{di}{dt} \left[ \int \frac{dz}{ds} ds \int \frac{y'}{r} d\sigma' - \int \frac{dy}{ds} ds \int \frac{z'}{r} d\sigma' \right].$$

Um die Integration über die Kugelfläche auszuführen, führen wir Kugelkoordinaten  $(R, \vartheta, \psi)$  und  $(R', \vartheta', \psi')$  mit dem Kugelmittelpunkt als Anfangspunkt ein; nach der gewöhnlichen Bezeichnung der Kugelfunctionen ist dann:

$$\frac{1}{r} = \sum \frac{R^n}{R^{n+1}} P^n(\cos \gamma),$$

und wenn  $R'h'$  irgend eine der Coordinaten  $(x', y', z')$ ,  $Rh$  die entsprechende der Coordinaten  $(x, y, z)$  bezeichnet, nach der Fundamentealeigenschaft der Kugelfunctionen:

$$R' \int \frac{h'}{r} d\sigma' = R' \sum \frac{R^n}{R^{n+1}} \int_0^{2\pi} d\psi' \int_0^\pi h' P^n(\cos \gamma) \sin \vartheta' d\vartheta' = \frac{4\pi}{3} R' R h.$$

Dadurch wird:

$$(3) \quad A_x = \frac{\pi a^2}{6} e' \frac{di}{dt} R' \int \left( y \frac{dz}{ds} - z \frac{dy}{ds} \right) ds, \text{ analog } A_y \text{ und } A_z.$$

Nehmen wir mit Aulinger den Leiter als einen Kreis vom Radius  $\varrho$  an, legen die  $y$ -Axe senkrecht auf die Kreisebene, die  $xy$ -Ebene durch den Mittelpunkt des Kreises und setzen:

$$x = x_0 + \varrho \cos \varphi, \quad y = y_0, \quad z = \varrho \sin \varphi,$$

so wird:

$$\int \left( y \frac{dz}{ds} - z \frac{dy}{ds} \right) ds = \int \left( x \frac{dy}{ds} - y \frac{dx}{ds} \right) ds = 0,$$

$$\int \left( z \frac{dx}{ds} - x \frac{dz}{ds} \right) ds = -2\pi \varrho^2,$$

also, wenn wir die ganze Ladung der Kugel mit  $E$  bezeichnen:

$$A_x = A_z = 0, \quad A_y = -\frac{\pi}{12} a^2 E \frac{di}{dt} \frac{\varrho^2}{R},$$

was mit der Formel von Aulinger übereinstimmt.

Strassburg, 6. März 1886.

## XI. Zur Theorie der Gleichgewichtsvertheilung der Electricität auf zwei leitenden Kugeln; von G. Kirchhoff.

(Aus den Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wissensch. zu Berlin vom 12. Nov. 1886, mitgetheilt vom Hrn. Verfasser).

Die Gleichgewichtsvertheilung der Electricität auf zwei leitenden Kugeln ist ein Problem, dessen Lösung von Poisson<sup>1)</sup> gegeben und später von anderen auf verschiedenen Wegen abgeleitet ist. Von hervorragendem Interesse bei demselben ist die Ermittlung der Electricitätsmengen, welche die Kugeln enthalten, und der Kraft, mit der sie anziehend oder abstossend aufeinander wirken, wenn die Potentialwerthe in ihnen gegeben sind.

Es seien  $a$  und  $b$  die Radien der beiden Kugeln,  $c$  der Abstand ihrer Mittelpunkte,  $g, h$  die Potentialwerthe in ihnen,

1) Poisson, Mém. de l'Institut de France, 12. (1) p. 1; (2) p. 163. 1811.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXVII.

$E_1, E_2$  die Electricitätsmengen, die sie enthalten, und  $F$  die Abstossungskraft, die sie aufeinander ausüben; dann ist:

$$E_1 = a_{11}g + a_{12}h; \quad E_2 = a_{21}g + a_{22}h.$$

$$2F = g^2 \frac{\partial a_{11}}{\partial c} + 2gh \frac{\partial a_{12}}{\partial c} + h^2 \frac{\partial a_{22}}{\partial c}, \quad \text{wo } a_{21} = a_{12}$$

und  $a_{11}, a_{12}, a_{22}$  Functionen von  $a, b, c$  sind, um deren Bestimmung es sich handelt.

Aus den Gleichungen, welche ich in meiner Abhandlung: „Ueber die Vertheilung der Electricität auf zwei leitenden Kugeln“<sup>1)</sup> abgeleitet habe, ergeben sich für  $a_{11}, a_{12}, a_{22}$  die folgenden Ausdrücke. Es sei  $q$  die positive Wurzel, welche kleiner als 1 ist, der Gleichung:

$$q^2 + \frac{1}{q^2} = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab},$$

oder, was dasselbe ist, der Gleichung:

$$q + \frac{1}{q} = \sqrt{\frac{c^2 - (a-b)^2}{ab}} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{a + bq^2}{c}, \quad \eta = \frac{b + aq^2}{c},$$

wobei:

$$\xi\eta = q^2,$$

dann ist:

$$a_{11} = a(1 - \xi^2) \left\{ \frac{1}{1 - \xi^2} + \frac{q^2}{1 - \xi^2 q^4} + \frac{q^4}{1 - \xi^2 q^8} + \dots \right\}$$

$$-a_{12} = \frac{ab}{c}(1 - q^4) \left\{ \frac{1}{1 - q^4} + \frac{q^2}{1 - q^8} + \frac{q^4}{1 - q^{12}} + \dots \right\}$$

$$a_{22} = b(1 - \eta^2) \left\{ \frac{1}{1 - \eta^2} + \frac{q^2}{1 - \eta^2 q^4} + \frac{q^4}{1 - \eta^2 q^8} + \dots \right\}$$

Sir William Thomson<sup>2)</sup> hat für  $a_{11}, a_{12}, a_{22}$  Formeln aufgestellt, welche zur numerischen Rechnung vorzüglich geeignet sind, wenn der Abstand der Kugeln nicht zu klein gegen ihre Radien ist, und mit Hülfe derselben zum Gebrauch bei einem von ihm construirten Electrometer eine Tafel berechnet, aus der die Werthe von  $a_{11}, a_{12}, a_{22}$  und  $\partial a_{11}/\partial c, \partial a_{12}/\partial c, \partial a_{22}/\partial c$  für den Fall  $a = b = 1$  zu entnehmen sind, wenn  $c$  einen der Werthe 2,1, 2,2, 2,3..., 4 hat. Diese Formeln sind:

$$a_{11} = \frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2} + \frac{1}{P_3} + \dots \quad -a_{12} = \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} + \frac{1}{S_3} + \dots$$

$$a_{22} = \frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2} + \frac{1}{Q_3} + \dots$$

1) G. Kirchhoff, Crelle's Journ. 59. p. 1861.

2) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 5. p. 287. 1853.

$$P_{n+1} = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} P_n - P_{n-1}, \quad Q_{n+1} = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} Q_n - Q_{n-1},$$

$$S_{n+1} = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} S_n - S_{n-1},$$

$$\text{und:} \quad P_1 = \frac{1}{a} \quad P_2 = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} P_1 + \frac{1}{b}$$

$$Q_1 = \frac{1}{b} \quad Q_2 = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} Q_1 + \frac{1}{a}$$

$$S_1 = \frac{c}{ab} \quad S_2 = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} S_1$$

Statt der drei letzten Gleichungen können auch die einfacheren:

$$P_0 = -\frac{1}{b}, \quad Q_0 = -\frac{1}{a}, \quad S_0 = 0$$

geschrieben werden, wenn man festsetzt, dass die für  $P_{n+1}$ ,  $Q_{n+1}$ ,  $S_{n+1}$  angegebenen Relationen auch für  $n=1$  gelten sollen.

Hiernach kann man mit Leichtigkeit nacheinander die Glieder der für  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{22}$  nach Sir W. Thomson angegebenen Entwicklungen berechnen.

Es stimmen diese Glieder einzeln mit denen der vorher angegebenen Reihen überein. Um diese Behauptung in Bezug auf die für  $a_{11}$  aufgestellten Reihen einzusehen, bemerke man, dass die für  $P_n$  geltende Differenzengleichung durch Einführung der Grösse  $q$  wird:

$$P_{n+1} = \left(q^2 + \frac{1}{q^2}\right) P_n - P_{n-1},$$

und dass hiernach ist:

$$P_n = Aq^{2n} + B\frac{1}{q^{2n}},$$

wo  $A$  und  $B$  constante, d. h. von  $n$  unabhängige Grössen sind. Dieselben bestimmen sich, indem man einmal  $n=0$ , dann  $n=1$  setzt. Das giebt:

$$A + B = -\frac{1}{b}; \quad Aq^2 + B\frac{1}{q^2} = \frac{1}{a},$$

$$\text{also:} \quad A\left(q^2 - \frac{1}{q^2}\right) = \frac{1}{a} + \frac{1}{bq^2}; \quad B\left(\frac{1}{q^2} - q^2\right) = \frac{1}{a} + \frac{q^2}{b}.$$

Aus den Relationen:

$$\xi = \frac{a + bq^2}{c}, \quad \frac{1}{\xi} = \frac{a + \frac{b}{q^2}}{c}$$

folgt aber: 
$$\frac{1}{b} = \frac{1}{a} \frac{\xi^2 - q^2}{1 - \xi^2},$$

daher wird: 
$$A = -\frac{1}{a} \frac{\xi^2}{(1 - \xi^2)q^2}, \quad B = \frac{1}{a} \frac{q^2}{1 - \xi^2}$$

und: 
$$P_n = \frac{1}{a(1 - \xi^2)} \left( \frac{1}{q^{2(n-1)}} - \xi^2 q^{2(n-1)} \right),$$

oder: 
$$\frac{1}{P_n} = a(1 - \xi^2) \frac{q^{2(n-1)}}{1 - \xi^2 q^{4(n-1)}}.$$

Das ist aber das  $n$ . Glied der zuerst für  $a_{11}$  angegebenen Reihenentwicklung. Ganz ähnliche Rechnungen lassen sich in Bezug auf  $a_{12}$  und  $a_{22}$  durchführen.

Diese Reihen convergiren um so schneller, je kleiner  $q$ , d. h. je grösser der Abstand der Kugeln im Verhältniss zu ihren Radien ist. Um ein Urtheil über diese Convergenz in einigen Fällen hervorzurufen, lasse ich die ersten Glieder der Entwicklung von  $a_{11}$  für gleiche Kugeln und einige Werthe der Entfernung folgen, die in der Tabelle von Sir W. Thomson vorkommen.

$a = b = 1$			
$c$	2,1	2,5	4
$1/P_1$	1	1	1
$1/P_2$	0,2932	0,1904	0,0667
$1/P_3$	0,1386	0,0469	0,0048
$1/P_4$	0,0715	0,0117	0,0004
$1/P_5$	0,0377	0,0029.	

Man sieht hieraus, dass bei den kleineren der von Sir W. Thomson in seine Tafel aufgenommenen Entfernungen schon die Berücksichtigung einer bedeutenden Zahl von Gliedern nöthig ist, um eine mässige Genauigkeit zu erreichen. Es lassen sich die in Rede stehenden Reihen in andere verwandeln, deren Convergenz eine ungleich schnellere ist.

Diese Reihen sind, abgesehen von gewissen Factoren, alle von der Form:

$$\frac{1}{1-\alpha} + \frac{\beta}{1-\alpha\gamma} + \frac{\beta^2}{1-\alpha\gamma^2} + \frac{\beta^3}{1-\alpha\gamma^3} + \dots,$$

wo  $\alpha, \beta, \gamma$  echte Brüche bedeuten. Bezeichnet man diese Reihe mit  $R$ , so hat man auch:

$$R = \frac{1}{1-\alpha} + \beta + \beta^2 + \beta^3 + \dots + \frac{\alpha\beta\gamma}{1-\alpha\gamma} + \frac{\alpha\beta^2\gamma^2}{1-\alpha\gamma^2} + \frac{\alpha\beta^3\gamma^3}{1-\alpha\gamma^3} + \dots$$

oder, wenn man die ersten Glieder in eins zusammenfasst:

$$R = \frac{1 - \alpha\beta}{(1-\alpha)(1-\beta)} + \alpha\beta\gamma R_1, \text{ wo } R_1 = \frac{1}{1-\alpha\gamma} + \frac{\beta\gamma}{1-\alpha\gamma^2} + \frac{\beta^2\gamma^2}{1-\alpha\gamma^3} + \dots$$

Wie man sieht, entsteht  $R_1$  aus  $R$  dadurch, dass man darin  $\alpha\gamma$  für  $\alpha$  und  $\beta\gamma$  für  $\beta$  setzt. Nennt man  $R_2$  die Reihe, in welche durch dieselben Substitutionen  $R_1$  übergeht, u. s. f., so hat man daher:

$$R_1 = \frac{1 - \alpha\beta\gamma^2}{(1-\alpha\gamma)(1-\beta\gamma)} + \alpha\beta\gamma^3 R_2, \quad R_2 = \frac{1 - \alpha\beta\gamma^4}{(1-\alpha\gamma^2)(1-\beta\gamma^2)} + \alpha\beta\gamma^5 R_3.$$

Multiplicirt man die Gleichungen, welche  $R, R_1, R_2 \dots$  durch  $R_1, R_2, R_3 \dots$  ausdrücken, mit  $1, \alpha\beta\gamma, \alpha^2\beta^2\gamma^4, \alpha^3\beta^3\gamma^9, \dots$  und addirt sie, so erhält man<sup>1)</sup>:

$$R = \frac{1 - \alpha\beta}{(1-\alpha)(1-\beta)} + \alpha\beta\gamma \frac{1 - \alpha\beta\gamma^2}{(1-\alpha\gamma)(1-\beta\gamma)} + \alpha^2\beta^2\gamma^4 \frac{1 - \alpha\beta\gamma^4}{(1-\alpha\gamma^2)(1-\beta\gamma^2)} + \dots$$

Das  $n + 1$ . Glied dieser unendlichen Reihe ist:

$$\alpha^n \beta^n \gamma^{n^2} \frac{1 - \alpha\beta\gamma^{2n}}{(1 - \alpha\gamma^n)(1 - \beta\gamma^n)}.$$

Die Coëfficienten  $a_{11}, a_{12}, a_{22}$  sind durch  $R$  ausgedrückt:

$$\begin{aligned} a_{11} &= a (1 - \xi^2) R (\alpha = \xi^2, \beta = q^2, \gamma = q^4); \\ -a_{11} &= \frac{ab}{c} (1 - q^4) R (\alpha = q^4, \beta = q^2, \gamma = q^4); \\ a_{22} &= b (1 - \eta^2) R (\alpha = \eta^2, \beta = q^2, \gamma = q^4). \end{aligned}$$

Haben die Radien der beiden Kugeln,  $a$  und  $b$ , gleiche Grösse, so ist:

$$\xi = \eta = q, \quad q + \frac{1}{q} = \frac{c}{a},$$

und setzt man noch  $a = 1$ , so wird:

$$2q = c - \sqrt{c^2 - 4},$$

$$a_{11} = a_{22} = 1 + q^2 + q^3 (1 - q^2) \frac{1 + q^6}{1 - q^6} + q^{24} (1 - q^2) \frac{1 + q^{10}}{1 - q^{10}} + \dots$$

1) Ein besonders einfacher Fall der Gleichung, die man durch Gleichsetzung der für  $R$  ursprünglich angenommenen und der nun dafür gefundenen Reihe erhält, ist der, dass  $\alpha = \beta = \gamma = x$  ist. Fügt man noch den Factor  $x$  hinzu, so wird sie:

$$\frac{x}{1-x} + \frac{x^2}{1-x^2} + \frac{x^3}{1-x^3} + \dots + \frac{x^n}{1-x^n} + \dots = x \frac{1+x}{1-x} + x^4 \frac{1+x^2}{1-x^2} + \dots + x^{n^2} \frac{1+x^n}{1-x^n} + \dots$$

Diese Gleichung ist schon von Clausen in Crelle's Journ. 3. p. 97 angegeben.

mit dem  $n$ . Gliede:

$$q^{4n \cdot n-1} (1-q^2) \frac{1+q^{4n-2}}{1-q^{4n-2}}$$

$$\text{und: } -a_{12} = \frac{1}{c} + q^2 + q^{11} \frac{(1-q^2)(1-q^{14})}{(1-q^6)(1-q^8)} + q^{20} \frac{(1-q^2)(1-q^{22})}{(1-q^{10})(1-q^{12})} + \dots$$

mit dem  $n$ . Gliede:

$$q^{4n^2-2n-1} \frac{(1-q^2)(1-q^{8n-2})}{(1-q^{4n-2})(1-q^{4n})}$$

Für denselben Fall, dass  $a = b = 1$ , findet man hieraus weiter, indem man benutzt, dass:

$$\frac{\partial g}{\partial c} = -\frac{q^2}{1-q^2} \quad \text{ist:}$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial a_{11}}{\partial c} = \frac{q^2}{1-q^2} + q^9 \frac{1+q^6}{1-q^6} \left( 4 - \frac{q^2}{1-q^2} + \frac{6q^6}{1-q^{12}} \right) \\ + q^{25} \frac{1+q^{10}}{1-q^{10}} \left( 12 - \frac{q^2}{1-q^2} + \frac{10q^{10}}{1-q^{20}} \right) + q^{49} \frac{1+q^{14}}{1-q^{14}} \left( 24 - \frac{q^2}{1-q^2} + \frac{14q^{14}}{1-q^{28}} \right) \\ \dots \dots \dots$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial a_{12}}{\partial c} = \frac{1}{2c^2} + \frac{3}{2} \frac{q^4}{1-q^2} \\ + q^{12} \frac{1-q^{14}}{(1-q^6)(1-q^8)} \left( \frac{11}{2} - \frac{q^2}{1-q^2} + \frac{3q^6}{1-q^6} + \frac{4q^8}{1-q^8} - \frac{7q^{14}}{1-q^{14}} \right) \\ + q^{30} \frac{1-q^{32}}{(1-q^{10})(1-q^{12})} \left( \frac{39}{2} - \frac{q^2}{1-q^2} + \frac{5q^{10}}{1-q^{10}} + \frac{6q^{12}}{1-q^{12}} - \frac{11q^{22}}{1-q^{22}} \right) \\ + q^{50} \frac{1-q^{50}}{(1-q^{14})(1-q^{16})} \left( \frac{35}{2} - \frac{q^2}{1-q^2} + \frac{7q^{14}}{1-q^{14}} + \frac{8q^{16}}{1-q^{16}} - \frac{15q^{30}}{1-q^{30}} \right) \\ \dots \dots \dots$$

Um die Convergenz dieser Reihen zu zeigen, habe ich ihre ersten Glieder für die oben gewählten Werthe von  $c$  berechnet.<sup>1)</sup>

	$c = 2,1$	$c = 2,5$	$c = 4$
	1,582 672	1,250 000	1,071 797
	0,051 021	0,003 024	0,000 025
	0,000 266		
$a_{11} =$	1,583 96	1,253 02*	1,071 82
	0,864 958	0,525 000	0,269 239
	0,018 512	0,000 374	
	0,000 054		

1) Von den hier berechneten Werthen der Reihen stimmen die mit einem Sternchen bezeichneten nicht ganz überein mit den entsprechenden der von Sir W. Thomson veröffentlichten Tafel. Statt derselben finden sich dort die Zahlen: 1,25324, 0,88175, 0,17432.

	$c = 2,1$	$c = 2,5$	$c = 4$
$-a_{12}$	$= 0,883\ 52^{\circ}$	$0,525\ 37$	$0,269\ 24$
	$0,831\ 894$	$0,166\ 667$	$0,020\ 726$
	$0,301\ 853$	$0,007\ 577$	$0,000\ 028$
	$0,004\ 685$		
	$0,000\ 005$		
$\frac{1}{2} \frac{\partial a_{11}}{\partial c}$	$= 1,138\ 44$	$0,174\ 24^*$	$0,020\ 75$
	$1,024\ 108$	$0,205\ 000$	$0,039\ 580$
	$0,149\ 131$	$0,001\ 302$	$0,000\ 001$
	$0,001\ 153$		
	$0,000\ 001$		
$\frac{1}{2} \frac{\partial a_{12}}{\partial c}$	$= 1,174\ 39$	$0,206\ 30$	$0,039\ 58.$

Man ersieht hieraus unter anderem, dass bei einiger-massen grossen Entfernungen der Kugeln die fraglichen Coëfficienten mit grosser Genauigkeit durch die Ausdrücke dargestellt sind:

$$\begin{aligned}
 a_{11} &= 1 + q^2 & -\frac{1}{2} \frac{\partial a_{11}}{\partial c} &= \frac{q^3}{1 - q^2} \\
 -a_{12} &= \frac{1}{c} + q^3 & \frac{1}{2} \frac{\partial a_{12}}{\partial c} &= \frac{1}{2c^2} + \frac{3}{2} \frac{q^4}{1 - q^2}
 \end{aligned}$$

## XII. Zur Abwehr gegen Herrn Diro Kitao; von Arthur König.

Vor kurzem hat in den Abhandlungen der Universität zu Tōkyō in Japan Hr. Diro Kitao eine grössere Monographie über das Helmholtz'sche Leukoskop veröffentlicht.<sup>1)</sup> Auf den wissenschaftlichen Gehalt dieser Schrift werde ich erst einzugehen haben, wenn die Berichterstattung über eigene physiologisch-optische Versuche mich zu einer Besprechung der von Hrn. Kitao aufgestellten Behauptungen nöthigt; aber bereits jetzt darf und will ich es nicht unterlassen, auf

1) Abhandlungen des Tōkiō Daigaku (Universität zu Tōkiō) Nr. 12. Leukoskop, seine Anwendung und seine Theorie von Dr. Phil. Diro Kitao, Koshi (Docent) für Physik an der wissenschaftlichen Facultät. Herausgegeben vom Tōkiō Daigaku. Tōkiō 2545 (1895 A. D.).

Hrn. Kitao's Beiträge „zur Geschichte des Leukoskopes“ zu antworten.

In diesen Annalen habe ich vor ungefähr  $3\frac{1}{2}$  Jahren in einer Beschreibung<sup>1)</sup> des Leukoskopes Hr. v. Helmholtz als den Autor des Apparates genannt. Hr. Kitao sieht sich nun veranlasst, dieses als ein „befremdendes Streben“ zu bezeichnen, von sich selbst aber auszusagen, dass er „durch die Verfolgung einer von Hr. v. Helmholtz herrührenden Idee zu diesem neuen optischen Apparate hingeführt worden sei, den er (Kitao) dann mit dem Namen Leukoskop belegt habe“. Da das, was in einem physikalischen Institute zwischen Lehrer und Schülern vorgeht, nicht vor die Oeffentlichkeit gehört, so beziehe ich mich nur auf das, was gedruckt vorliegt. Ich glaube, meine Darstellung wird schon vollständig gerechtfertigt erscheinen durch die Thatsache, dass Hr. Kitao im Jahre 1878, als er seiner eigenen Aussage zufolge bereits zwei Jahre mit dem Leukoskop gearbeitet hatte, in seiner der Göttinger philosophischen Facultät vorgelegten und später publicirten Dissertation<sup>2)</sup> eine falsche Beschreibung des Instrumentes gegeben hat, indem er die Blendung, welche zwischen den beiden Doppelspathen liegen muss, hinter dieselben verlegt. Hieraus ist ersichtlich, dass ihm auch damals noch die Bedeutung dieser Anordnung entgangen war.

Phys. Inst. d. Univ. Berlin, Januar 1886.

1) A. König, Wied. Ann. 17. p. 990. 1882.

2) Diro Kitao, Zur Farbenlehre. Inaugural-Dissertation. Berlin 1878.

---

#### Berichtigung.

Bd. XXVI. (Himstedt) p. 575 Z. 5 v. u. 105,98 cm statt 105,98 mm.

V  
2  
7

1  
8  
8  
e

XU

Fig. 1.

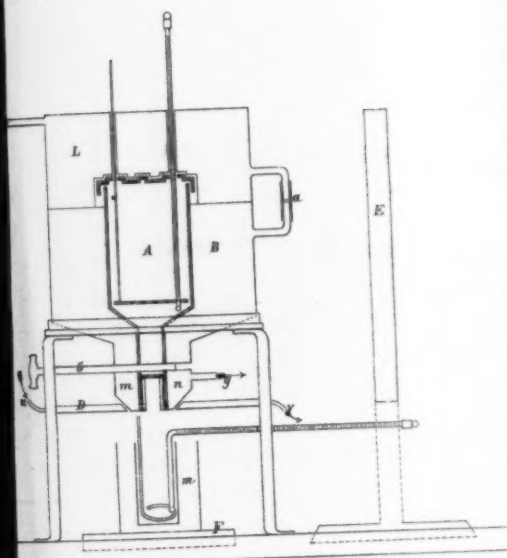


Fig. 2.  
Condensations-Curven.

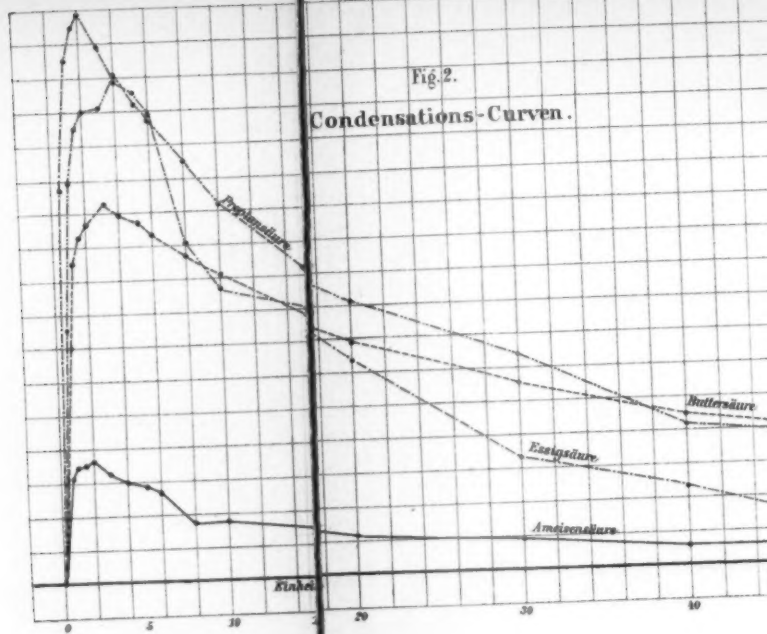
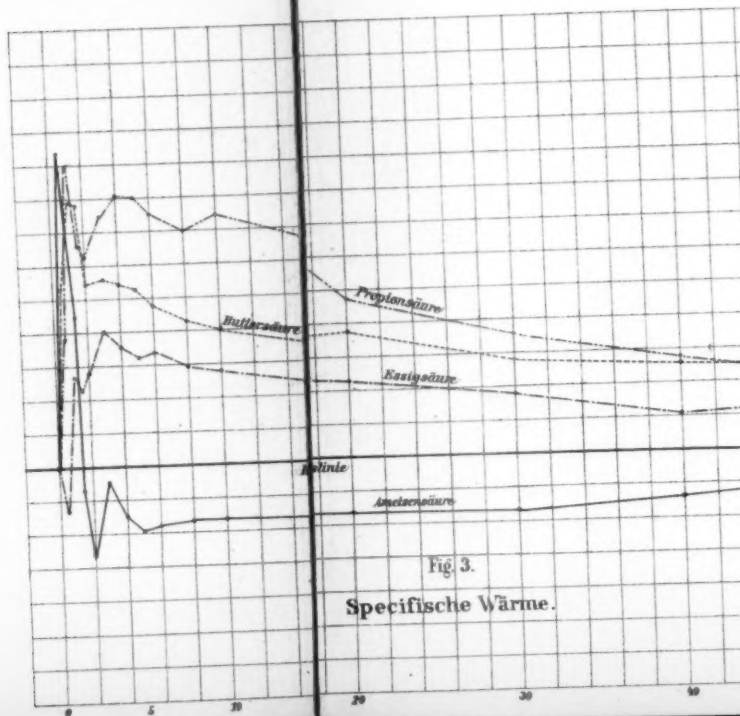
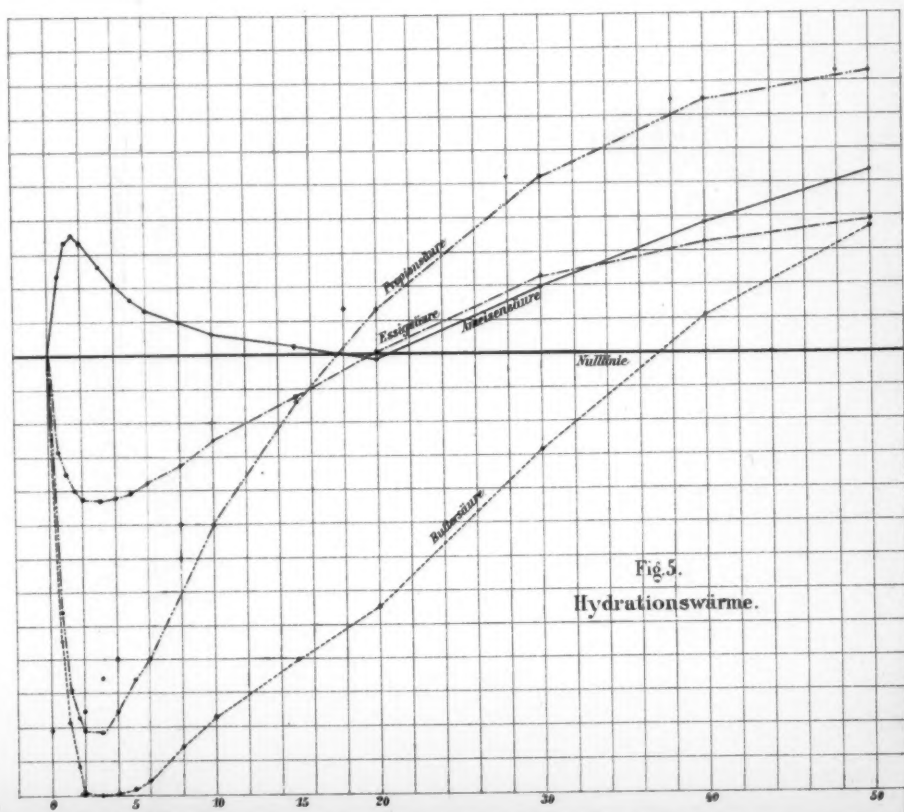
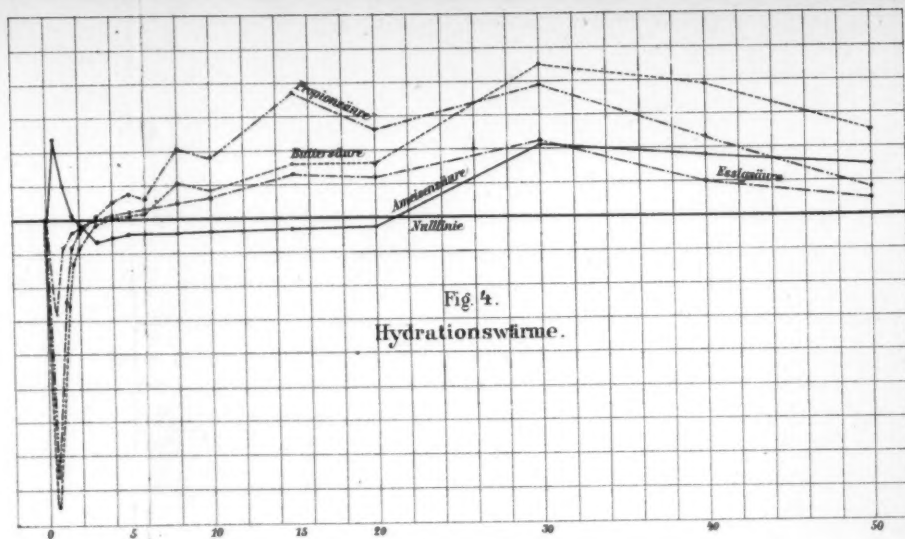
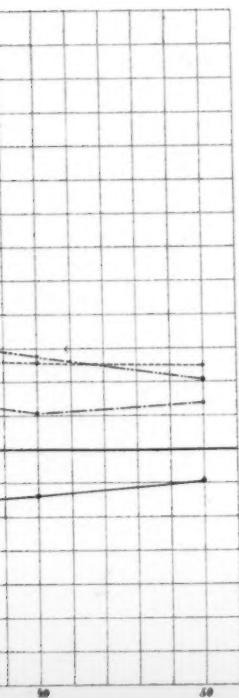
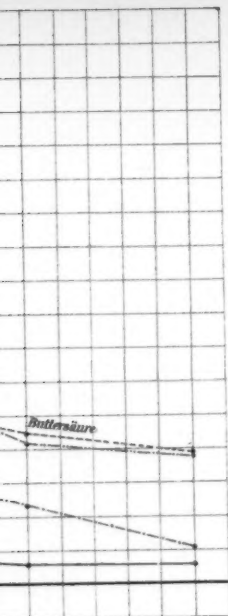


Fig. 3.  
Specifische Wärme.





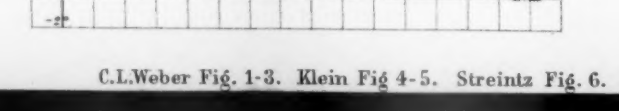
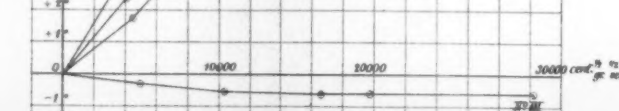
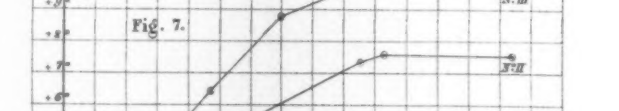
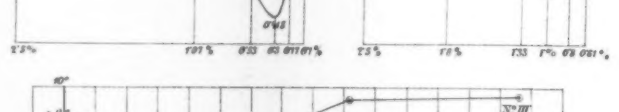
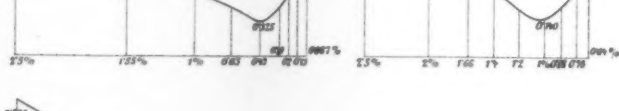
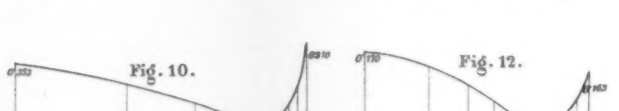
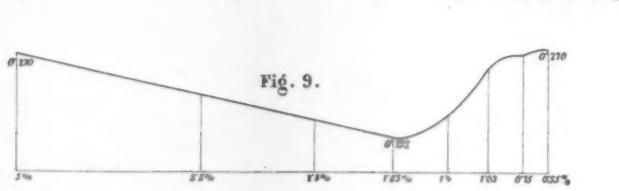
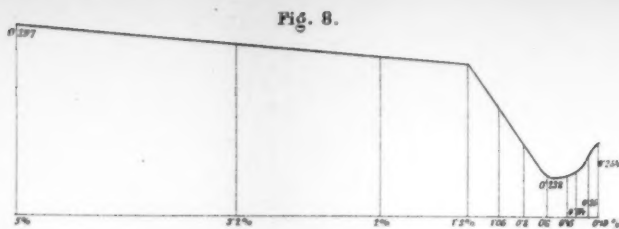
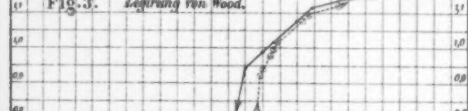
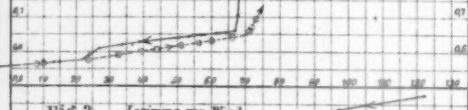
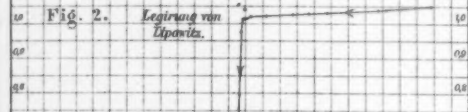
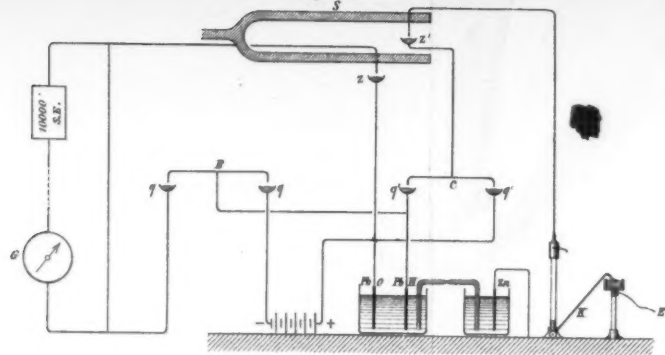


Fig. 6.



Taf. II.

Fig. 14.

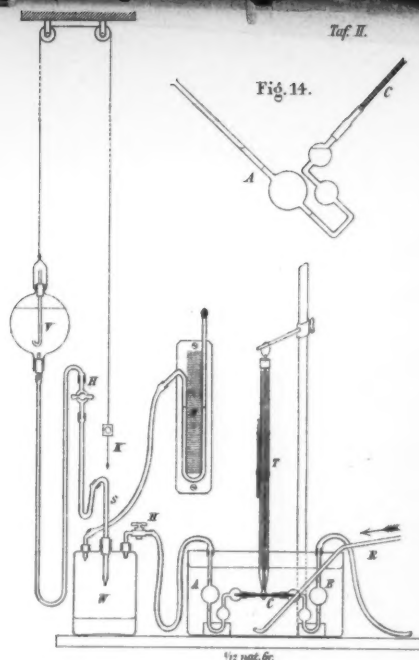


Fig. 15.

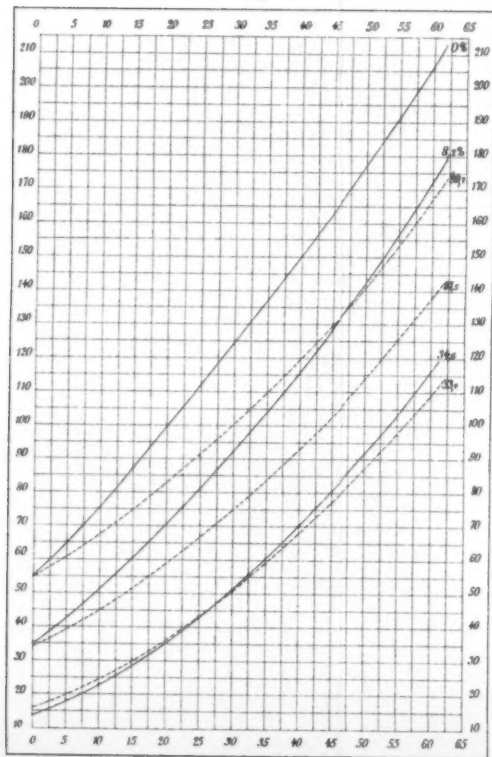
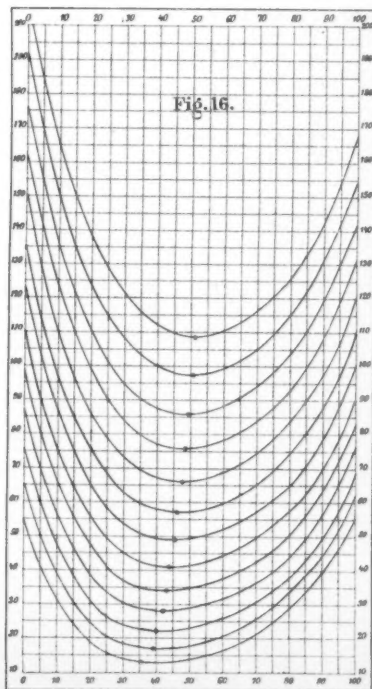
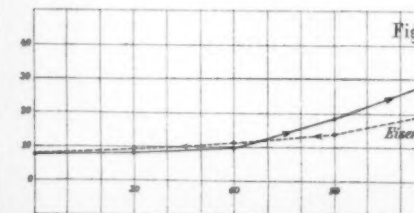
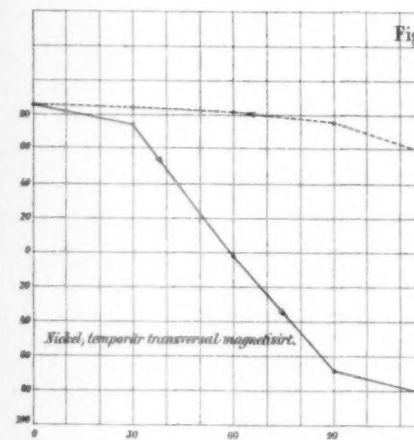
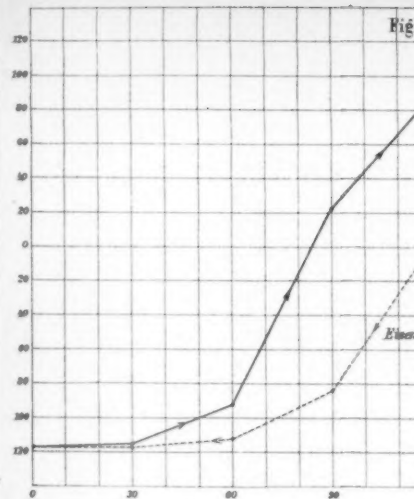
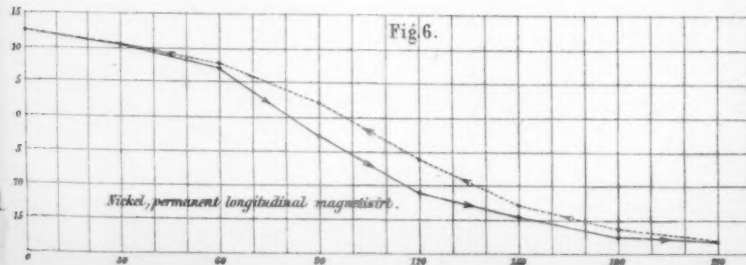
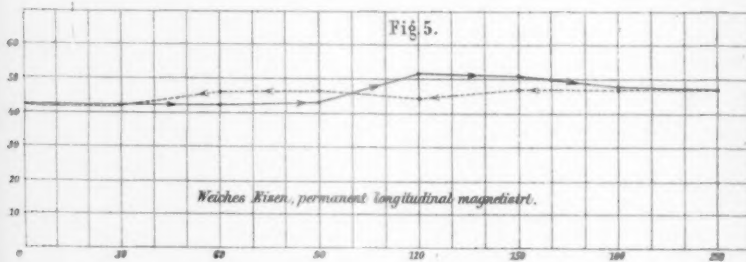
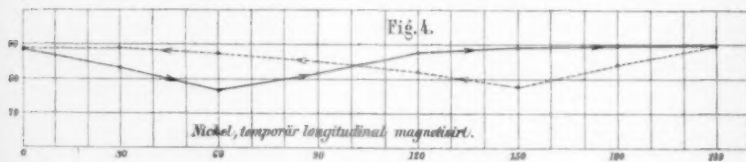
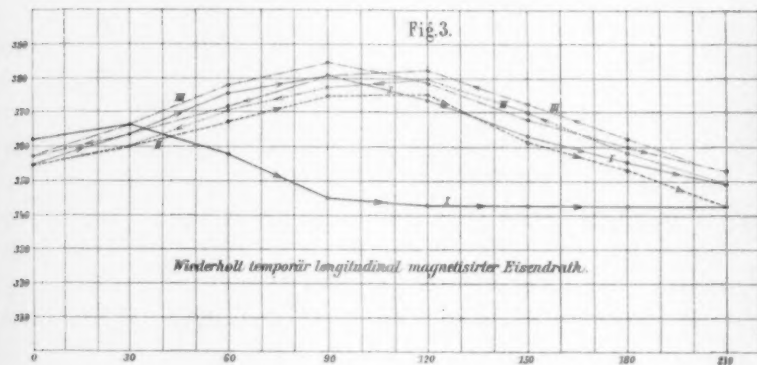
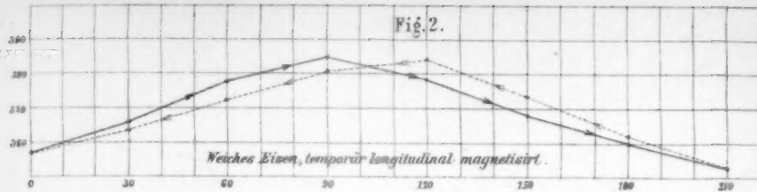
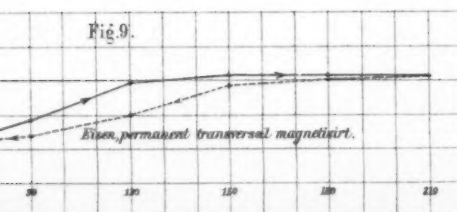
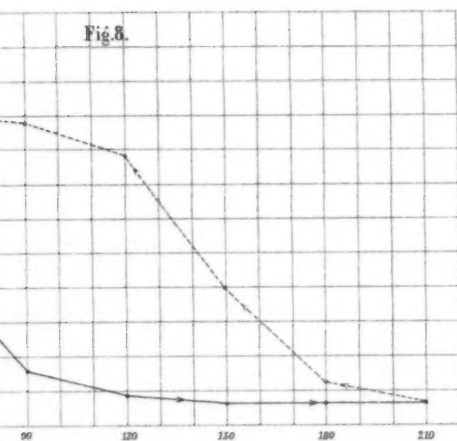
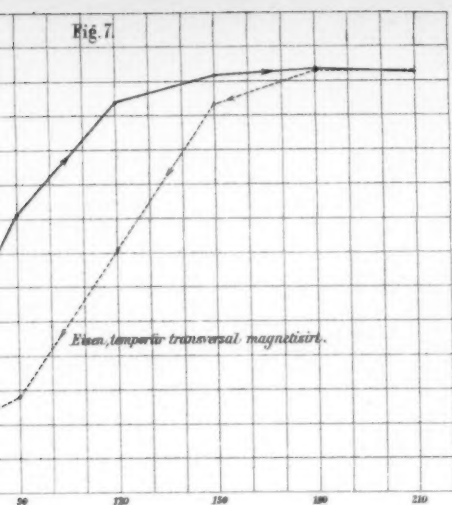


Fig. 16.







G. Wiedemann.

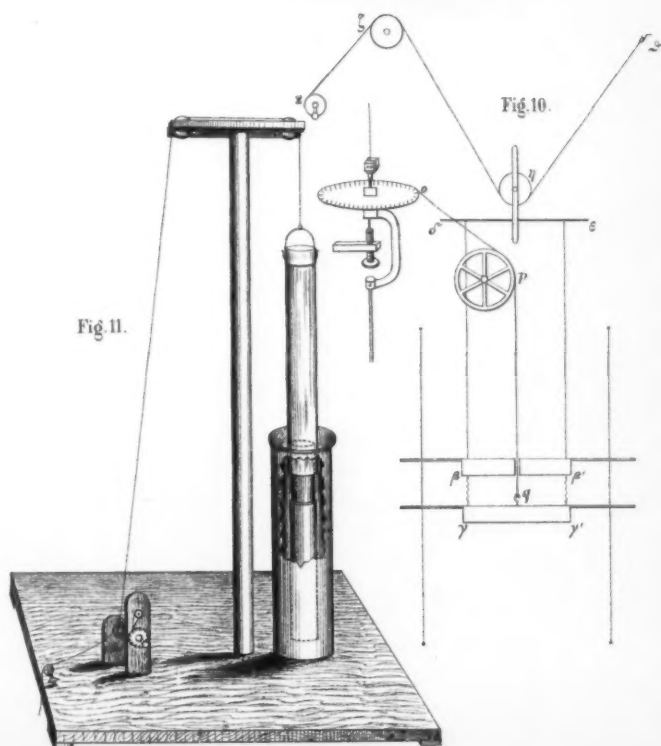
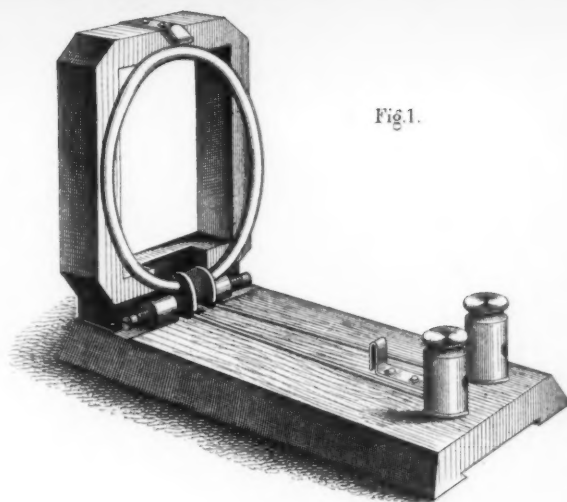


Fig. 1.



Fig. 2.

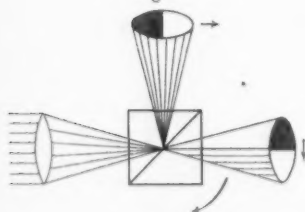


Fig. 3.



Fig. 4.

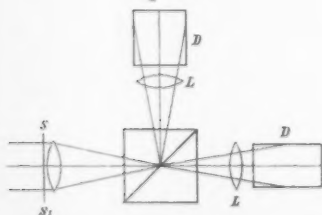


Fig. 7.

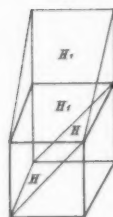


Fig. 8.

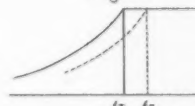


Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 5.

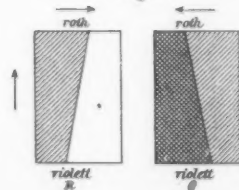


Fig. 10.

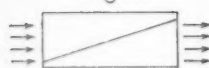


Fig. 11.

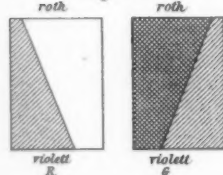


Fig. 12.

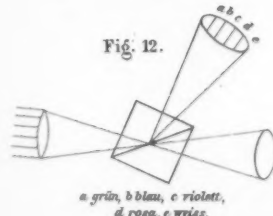


Fig. 13.

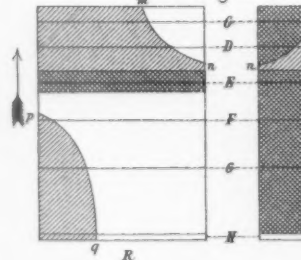
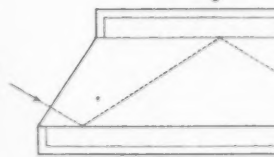
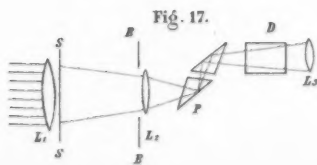
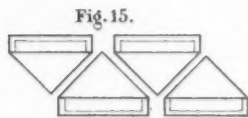
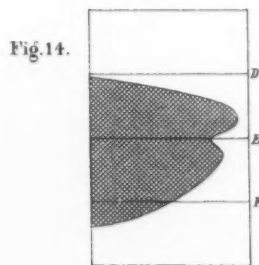
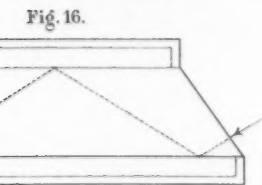
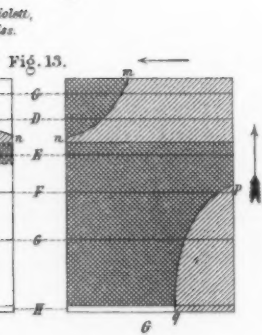
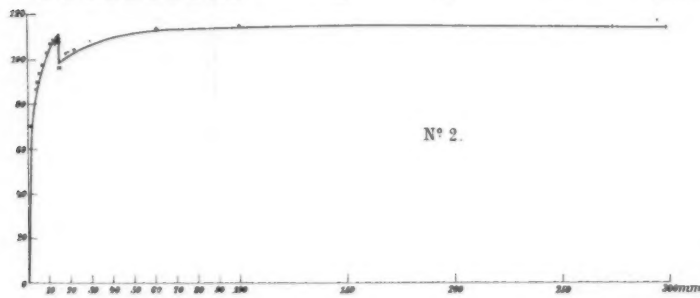
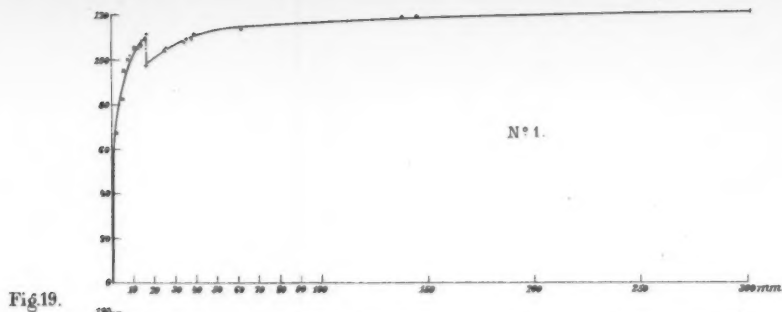


Fig. 16.





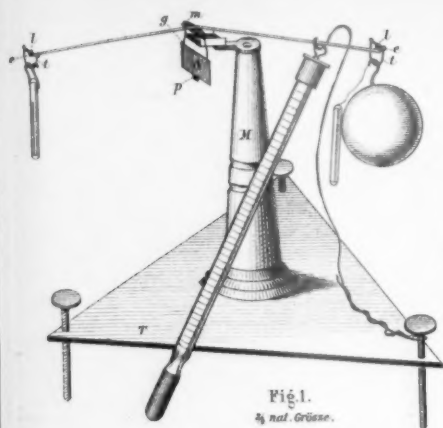


Fig. 1.  
3/4 nat. Grösse.

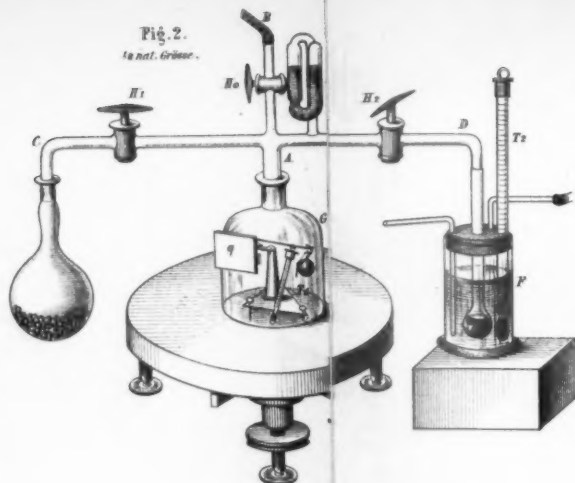


Fig. 2.  
3/4 nat. Grösse.

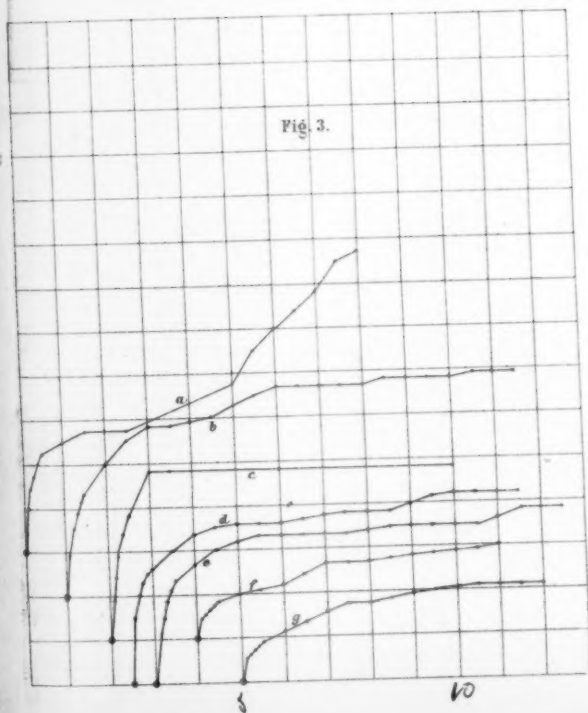


Fig. 3.

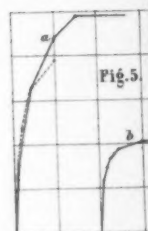


Fig. 5.

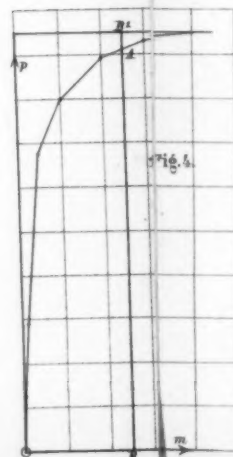
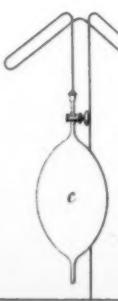
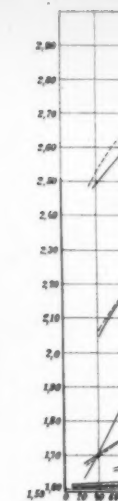
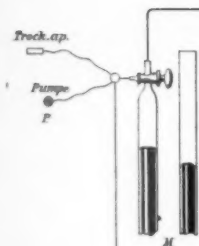


Fig. 6.



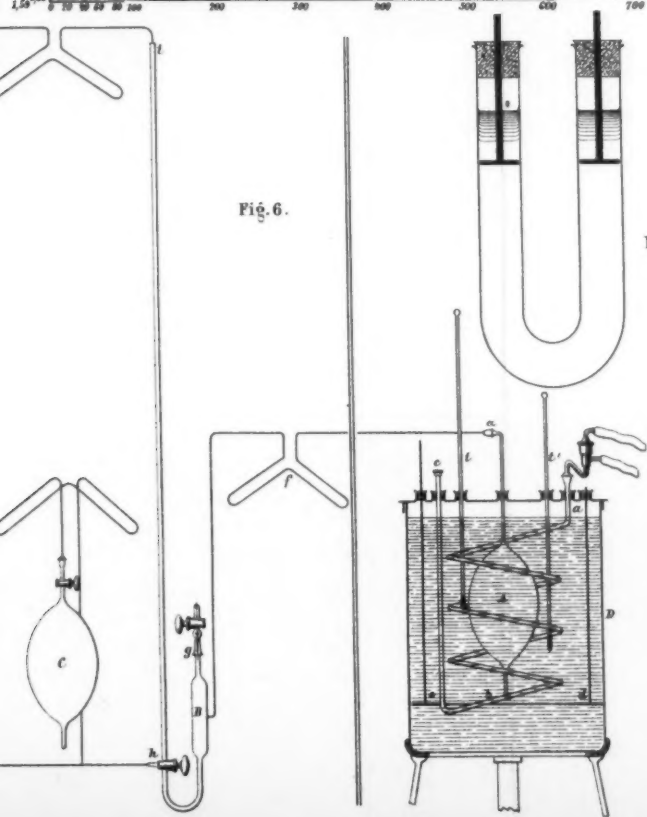
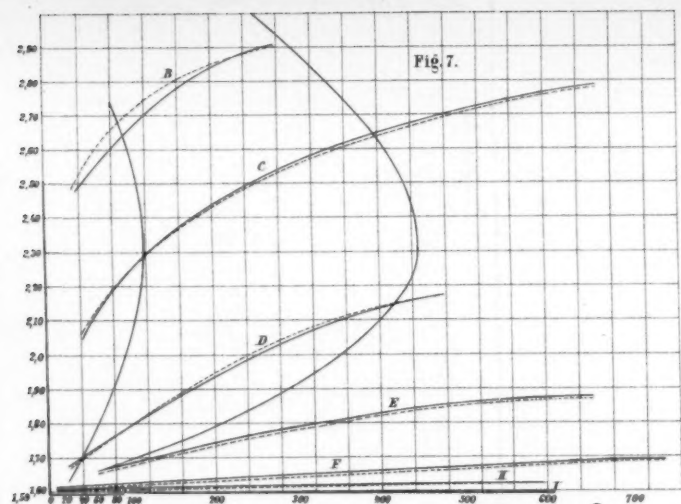


Fig. 6.

Fig. 8.

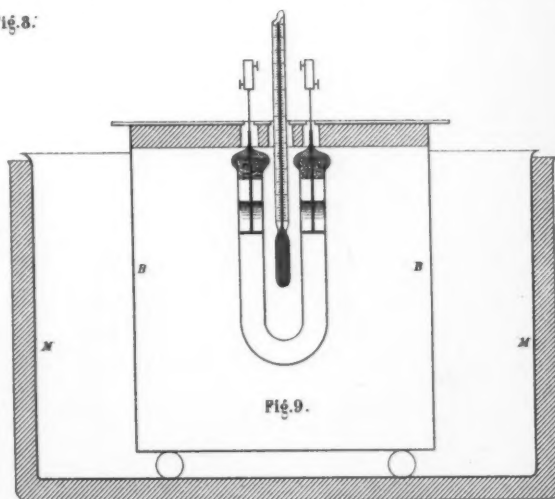
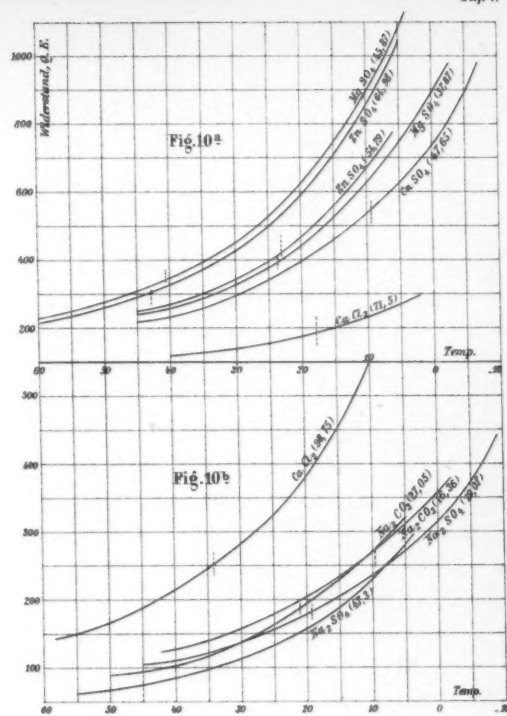


Fig. 9.